

3

Tetsuro MITSUI et al.
Birch, Stewart, Kotscht Birch LLP
703/205-8000
649-9490

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Filed 3/22/04
10/805,364

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月31日

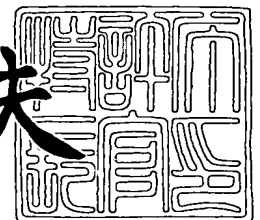
出願番号
Application Number: 特願2003-095281
[ST. 10/C]: [JP 2003-095281]

出願人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2004年 4月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3035087

【書類名】 特許願

【整理番号】 31-3118

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/015

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 三ッ井 哲朗

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 林 誠之

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 大関 勝久

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法において、該ハロゲン化銀平板粒子の成長の一部もしくは全てが、下記 (i)(ii) および (iii) を満足する条件下で行われる事の特徴とするハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法。

(i) 該ハロゲン化銀平板粒子の成長を、該成長が行われる反応容器の外部に設けた装置を用いて調製したハロゲン化銀微粒子を該反応容器に添加して行う；

(ii) 該ハロゲン化銀微粒子は、少なくとも微粒子形成工程とオストワルド熟成工程を経て調製される。

(iii) 該反応容器に添加する際の該ハロゲン化銀微粒子の円相当径の変動係数が20%以下である。

【請求項 2】 該ハロゲン化銀微粒子の調製において、オストワルド熟成前後で該微粒子の円相当径の変動係数の絶対値が少なくとも5%減少するように少なくとも1回のオストワルド熟成工程を行うことを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法。

【請求項 3】 該ハロゲン化銀微粒子の調製において、微粒子形成工程及びオストワルド熟成工程が連続して行われることを特徴とする、請求項1、2何れか一項に記載のハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法。

【請求項 4】 該ハロゲン化銀微粒子の調製において、該微粒子を調製する装置は、それぞれ実質的に滞留部分を持たない微粒子形成用混合器と熟成装置で構成され、かつ該微粒子は調製後直ちに反応容器に連続的に添加されることを特徴とする、請求項1～3何れか一項に記載のハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法。

【請求項 5】 該ハロゲン化銀微粒子の平均円相当径が15nm以上50nm以下であることを特徴とする請求項1～4何れか一項に記載のハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法。

【請求項 6】 該ハロゲン化銀微粒子の双晶比率が10%以下であることを特徴とする請求項1～5何れか一項に記載のハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法

。

【請求項 7】 ハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造の少なくとも一部分において限外濾過を行う事を特徴とする請求項 1～6 の何れか一項に記載のハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀乳剤の製造方法、詳しくは薄い平板粒子乳剤の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

感光素子としてのハロゲン化銀粒子においては、受光面積を大きくすることを目的として平板ハロゲン化銀粒子が広く用いられている。この平板ハロゲン化銀粒子の受光効率を上げるためには、平板粒子の厚さがより薄いほど好ましい。ハロゲン化銀粒子の調製は、大きく分けて成長の核となる粒子を形成する核形成と成長の 2 つの工程がある。核形成は種々の攪拌装置をもつ反応容器中に直接水溶性銀溶液やハロゲン化アルカリ水溶液を添加する方法が用いられる。核となる粒子の成長についても広く上記のイオン添加法が行われているが、この方法では該平板粒子が銀イオンまたはハロゲン化物イオンの添加口近傍の高飽和領域を通過するため、平板粒子の厚さが増加する弊害が生じる。この対策として、反応容器とは別の外部混合器中に水溶性銀溶液、ハロゲン化アルカリ水溶液および分散媒水溶液を添加して調製したハロゲン化銀微粒子を反応容器内に添加してオストワルド熟成により溶解し、該平板粒子を低過飽和状態で成長させる製造方法がこれまで幾つかの文献に記載されており、微粒子を連続的に調製して反応容器中に調製して反応容器に添加する方法として、例えば特許文献1が開示されている。特に、特許文献2に於いては、成長に用いるハロゲン化銀微粒子の微粒子サイズをハロゲン化銀平板粒子の厚みに対して規定すること、及びその単分散性を高めることにより、より薄い平板粒子を効率的に調製する方法が記載されている。ただし、これらの文献中には、そのような好ましい形態を有するハロゲン化銀微粒子

を調製する方法の記載が不十分である。本発明では、微粒子成長に用いるに適切な微粒子サイズ域において、適切な条件下での熟成により該微粒子のサイズ制御と単分散化が可能であることを見出し、ハロゲン化銀微粒子を調製する工程中に該微粒子を熟成することにより、極めて薄いハロゲン化銀平板粒子調製に必要な単分散でサイズが制御されたハロゲン化銀微粒子を効果的に調製できる事を明確に提示しており、前記文献の製造方法とは明らかに異なる。また、従来開示されている方法においては、該ハロゲン化銀微粒子は調製後、熟成を生じさせずにできうる限り形態の変化を防止して平板粒子の成長に用いる事を主眼としており、例えば特許文献3では物理抑制剤により微粒子の熟成による形態変化を積極的に防止する方法も開示されているが、ハロゲン化微粒子の調製工程に該微粒子形状の変化を伴う熟成工程を導入することによって、該微粒子に好ましい形態と安定性を効果的に付与できる事を明確に提示した本発明の製造方法とは明らかに異なる。

【0003】

一方、ハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子を製造する量は、攪拌に必要な分散媒を含む水量、水溶性銀溶液量、ハロゲン化アルカリ水溶液量および添加剤量の総量が反応容器の最大液量より少なくなるように設計されている。製造量を増やし生産性を向上する場合、液量の大部分を占める水溶性銀溶液とハロゲン化アルカリ水溶液の濃度を上げれば1回あたりの製造量を増やすことができるが、水溶性銀溶液およびハロゲン化物イオンの濃度は、意図するハロゲン化銀粒子を得るために適切に決められているので、これら濃度を上げると、粒子のサイズ、粒子形および粒子サイズ分布が変化するだけでなく、被り、感度および階調等の写真性まで悪影響を与えることになる。これら悪影響をなくするためには、添加する水溶性銀溶液とハロゲン化アルカリ水溶液の濃度を変えず添加した水溶液を不要な塩とともに除くことが求められる。これらの問題を解決するために、成長中に脱水および脱塩装置を用いる方法が、例えば特許文献4に開示されている。しかしながら、これらの方法は反応容器に直接水溶性銀溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を添加しており、平板粒子が厚くなるので好ましくない。

【0004】

【特許文献 1】

特公平 7-23218 号公報

【特許文献 2】

特願 2002-011926 号明細書

【特許文献 3】

欧州特許第 431584 B 1 号明細書

【特許文献 4】

米国特許第 4,334,012 号明細書

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、厚みのより薄い平板ハロゲン化銀粒子乳剤を高効率で調製する方法を提供すること、かつ高感度で被りが低い平板粒子乳剤の製造方法を提供することである。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、望ましいサイズ及び分布を有する微粒子を効果的に調製する方法を示したものであり、それを用いることにより従来にない厚みのより薄い平板粒子乳剤の調製を可能にしたものである。さらに限外濾過法を活用することにより製造スケールでの厚みのより薄い平板粒子乳剤の調製を可能にしたものである。本発明の目的は、以下の方法によって達成される。

【0007】

(1) ハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法において、該ハロゲン化銀平板粒子の成長の一部もしくは全てが、下記 (i)(ii)(iii) を満足する条件下で行われる事を特徴とするハロゲン銀平板粒子乳剤の製造方法。

(i) 該ハロゲン化銀平板粒子の成長を、成長が行われる反応容器の外部に設けた装置を用いて調製したハロゲン化銀微粒子を反応容器に添加して行う。

(ii) 該ハロゲン化銀微粒子は、少なくとも微粒子形成工程とオストワルド熟成工程を経て調製される（ハロゲン化銀微粒子調製工程は、少なくとも微粒子形成工程とオストワルド熟成工程を含む）。

(iii) 該ハロゲン化銀微粒子の円相当径の変動係数が20%以下である。

【0008】

(2) 該ハロゲン化銀微粒子の調製において、オストワルド熟成前後で該微粒子の円相当径の変動係数が少なくとも5%減少するように一回もしくは複数回オストワルド熟成工程が行う事を特徴とする (1) に記載のハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法。

【0009】

(3) 該ハロゲン化銀微粒子の調製において、微粒子形成工程及びオストワルド熟成工程が連続的に行われることを特徴とする、(1) または (2) に記載のハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法。

【0010】

(4) 該ハロゲン化銀微粒子の調製において、該微粒子を調製する装置は、それぞれ実質的に滞留部分を持たない微粒子形成用混合器と熟成装置で構成され、かつ該微粒子は調製後直ちに反応容器に連続的に添加されることを特徴とする、(1) ~ (3) 何れか一項に記載のハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法。

【0011】

(5) 該ハロゲン化銀微粒子の平均円相当径が15nm以上50nm以下であることを特徴とする (1) ~ (4) 何れか一項に記載のハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法。

【0012】

(6) 該ハロゲン化銀微粒子の円相当径の変動係数が15%以下であることを特徴とする (1) ~ (5) 何れか一項に記載のハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法。

【0013】

(7) 該ハロゲン化銀微粒子の双晶比率（双晶粒子の比率）が10%以下であることを特徴とする (1) ~ (6) 何れか一項に記載のハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法。

【0014】

(8) ハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造の少なくとも一部分において限外濾過を

行う事の特徴とする (1) ~ (7) の何れか一項に記載のハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に本発明で製造されるハロゲン化銀写真乳剤について説明する。

【0016】

本発明中に記載されるハロゲン化銀平板粒子とは、2つの対向する平行な (111) 主表面、もしくは (100) 主表面を有するハロゲン化銀粒子を言う。本発明において記載されている平板粒子は1枚の双晶面あるいは2枚以上の平行な双晶面を有するか、もしくはらせん転位を有する。双晶面とは (111) 面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの (111) 面のことをいい、らせん転位とは、それを中心として格子点のイオンにらせん状の周期性が生じている転位線をいう。この平板粒子は、粒子を主表面に対して垂直方向から見た時、三角形状、四角形状、六角形状もしくはこれらが丸みを帯びた円形状をしている。

【0017】

本発明の乳剤は、2つの対向する平行な (111) 主平面を有するハロゲン化銀粒子である場合、全粒子の投影面積の70%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が2ないし1である六角形の平板粒子であることが好ましい。より好ましくは全粒子の投影面積の90%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が2ないし1である六角形の平板粒子である。さらに好ましくは全投影面積の90%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が1.5ないし1である平板粒子である。平板粒子の主表面の形が丸みを帯びた三角形状や六角形状である場合、主表面の辺の長さは各辺を延長することにより形成される仮想の三角形や六角形の辺の長さとする。

【0018】

本発明の乳剤は単分散性であることが好ましい。全ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当径の変動係数は40%以下であることが好ましく、特に好ましくは2

5%以下である。ここで円相当径の変動係数とは個々のハロゲン化銀粒子の円相当径の分布の標準偏差を平均円相当径で割った値である。

【0019】

平板粒子の円相当径は、例えばレプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径（円相当径）を求める。エピタキシャル沈着のために厚みが単純にレプリカの影（シャドウ）の長さからは算出できない場合には、エピタキシャル沈着する前のレプリカの影の長さを測定することにより算出できる。もしくはエピタキシャル沈着後でも平板粒子を塗布した試料を切断しその断面の電子顕微鏡写真を撮影して容易にもとめることができる。

【0020】

本発明においては好ましくは、全ハロゲン化銀粒子の平均塩化銀含有率をCLモル%とした場合に、全投影面積の70%以上が塩化銀含有率が0.7CLないし1.3CLの範囲内にあり、特に好ましくは0.8CLないし1.2CLの範囲内にある。さらに、好ましくは全ハロゲン化銀粒子の平均沃化銀含有率をIモル%とした場合に、全投影面積の70%以上が沃化銀含有率が0.7Iないし1.3Iの範囲内にあり、特に好ましくは0.8Iないし1.2Iの範囲内にある。各々の粒子の塩化銀ならびに沃化銀含有率の測定には通常、EPMA法（Electron Probe Micro Analyzer法）が有効である。

乳剤粒子を互いに接触しないように分散させた試料を作成し、電子線を放射することにより放射されるX線を分析することにより、電子線を照射した極微小領域の元素分析を行うことができる。この時、測定は電子線による試料損傷を防ぐため低温に冷却して行うことが好ましい。

【0021】

本発明のハロゲン化銀平板粒子においては、平板粒子への溶質供給速度が大きい条件下、またはより低過飽和な条件下で本発明の効果が顕著に発現する。すなわち、大きな円相当径で薄い厚みを有する(111)面を主平面とする平板粒子においてその効果が顕著であり、本発明のハロゲン化銀粒子は、数平均円相当径が1.0 μ m以上であることが好ましく、より好ましくは3.0 μ m以上、さらに

好ましくは $5.0 \mu\text{m}$ 以上（好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下）である。また、数平均平均厚みは $0.2 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下（好ましくは $0.001 \mu\text{m}$ 以上）である。

【0022】

本発明の平板ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成は、塩化銀、塩沃化銀、沃臭化銀、臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀いずれでも良い。好ましくはエピタキシャル突起物を有する塩沃臭化銀平板粒子であり、より好ましくはCl含有率が50%未満のエピタキシャル突起物を有する塩沃臭化銀平板粒子である。

【0023】

本発明の、ハロゲン化銀微粒子による平板粒子成長法について説明する。本明細書で微粒子のサイズという場合、該微粒子の円相当径の事を意味する。ハロゲン化銀微粒子の円相当径は直接法電子顕微鏡観察から求めることができ、同等の投影面積を有する円の直径として求める。微粒子であるため熟成などによりサイズが大きくなりやすいために、添加される微粒子の観察は熟成抑制剤または成長抑制剤で粒子変化を止めた後、観察する。もしくは添加されるハロゲン化銀微粒子を直ちに電子顕微鏡観察用メッシュ上に乗せ、直ちに水分を除去して観察する。マイナス 100°C 以下の温度で電子顕微鏡観察することによりハロゲン化銀微粒子観察が容易になる。1000粒子以上について円相当径を求め、数平均円相当径と円相当径の変動係数を求めることができる。

【0024】

反応容器中で、ハロゲン化銀平板粒子にハロゲン化銀微粒子を添加し、両者のオストワルド熟成により平板粒子を成長させると、銀塩水溶液及びハロゲン化物水溶液を直接反応容器中に導入して平板粒子を成長させる場合よりも過飽和度が低くなり、平板粒子の異方成長性が高まるため、よりアスペクト比が高い平板粒子を成長させる事が可能である。このとき、平板成長に用いられる微粒子は、その円相当径が大きいほど平衡溶解度が低く、結果、系の過飽和度が減少し、よりアスペクト比が高い平板粒子を調製する事が可能である。しかし、平板厚みに対して大きすぎる円相当径の微粒子はオストワルド熟成により溶解する事ができず、系に残存する。また、添加する銀量の速度が速い場合、遅いばよりも大きな微

粒子が残存し易い。よって、平板粒子の厚みを効果的に薄くし、かつ系に残存粒子を生じさせないようにするためには、適切な微粒子サイズ域の分布を有するように、サイズ制御された単分散なハロゲン化銀微粒子を調製する必要がある。特に、極めて薄い平板粒子を調製しようとする場合、平板厚みに対して著しく微小な円相当径を有する微粒子は、望ましくない平板厚みの増加をもたらす易く、また平板厚みに対して大きな円相当径を有する微粒子は非常に残存し易いため、極めて限定された領域において単分散性を有するように微粒子サイズの制御を行う事が必須となる。

【0025】

微粒子成長に用いるような非常に小さい円相当径のハロゲン化銀微粒子においては、適切な条件を選択することにより、該微粒子の熟成によって熟成前微粒子の小サイズ成分のみを溶解させ、微粒子成長法に用いる事が可能なサイズ域中で単分散化することができる。

【0026】

成長に用いられるハロゲン化銀微粒子は、平板成長が行われる反応容器の外部に設置された装置により好ましい微粒子形状、濃度となるよう調製され、反応容器に添加される。本発明において、成長に用いられる微粒子（以下ハロゲン化銀微粒子Aと称する）は、その調製工程において、平板成長に望ましいようなサイズ域で単分散な微粒子とするための、一回ないしは数回のオストワルド熟成される工程を含む。サイズ分布を最適化する熟成前のハロゲン化銀微粒子（以下ハロゲン化銀微粒子Bと称する）は、銀塩水溶液とハロゲン化物水溶液を保護コロイド能を有する分散媒の存在下で混合、反応させることにより形成される。その形成方式は、分散媒が存在する水溶液中に銀塩水溶液とハロゲン化物水溶液をダブルジェットで添加して核形成し、任意のサイズ、分布となるように任意の熟成工程、成長工程を行うようなバッチ式でもよいし、なんらかの混合能を有する閉鎖された部位に銀塩水溶液とハロゲン化物水溶液を導入する事により微粒子を連続的に調製、排出するような混合器でも良い。該分散媒は、ハロゲン化物溶液中に混入させてもよく、特に、閉鎖された部位に銀塩水溶液及びハロゲン化物水溶液を導入して連続的に調製、排出するような混合器を用いる場合は好ましい。

【0027】

ハロゲン化銀微粒子Aについて、サイズ分布を最適化するためのオストワルド熟成の工程は、熟成前のハロゲン化銀微粒子Bを形成した混合器内で行われても良いし、それ以外の混合器、容器、ないしは成長用の反応容器や他の容器へ移液する配管中など、他の装置、場所で行われても良い。

【0028】

調製後のハロゲン化銀微粒子Aのサイズ分布は、熟成前ハロゲン化銀微粒子Bのサイズ分布及び、熟成条件に依存する。そのため、ハロゲン化銀微粒子Bのサイズ分布を制御する必要があるが、熟成前微粒子Bのサイズ分布が多分散な場合、熟成前の微粒子Bはオストワルド熟成が進みやすく、その形状は不安定である。一方、該熟成により単分散化したハロゲン化銀微粒子は、微粒子間のサイズ差が小さくなるため、熟成前よりもオストワルド熟成を生じにくくなり、熟成前よりも該微粒子形状の安定性が増す。よって、サイズ分布を最適化するためのオストワルド熟成の工程は、一定期間熟成前微粒子を貯蔵した後行っても良いが、成長に用いる微粒子の製造再現性を向上させ、また調製後の微粒子形状を安定化させるためには、熟成前ハロゲン化銀微粒子Bを形成した直後に該熟成工程を開始する事が好ましい。熟成前ハロゲン化銀微粒子B形成直後とは該微粒子形成終了後10分以内であり、好ましくは1分以内、より好ましくは10秒以内である。

【0029】

平板粒子に望ましいサイズ分布に調製したハロゲン化銀微粒子Aは、平板粒子形状の制御、及び該製造の安定化のために、該微粒子の形態を常に再現性よく一定とする必要がある。そのため、成長に用いるハロゲン化銀微粒子Aは調製後直ちに反応容器中に添加する事が好ましく、実質的に滞留する部分を持たない装置により熟成前ハロゲン化銀微粒子Bの形成工程及び該微粒子の熟成工程が連続的に行われかつ成長に用いるハロゲン化銀微粒子A調製終了直後に反応容器に添加する事がより好ましい。実質的に滞留部分を持たない装置とは、装置中で、微粒子乳剤、銀塩溶液、ハロゲン化物溶液、及びその他の添加液が循環、滞留する事がない管状構造か、下記(1)式に示す滞留時間 t が10分以内、好ましくは30秒以内、より好ましくは1秒以内である滞留部分で構成される装置か、もしくはその

両方で装置が構成されている装置を言う。また、調製直後とは10分以内であり、好ましくは3分以内であり、より好ましくは1分以内である。

(1)式

【0030】

【数1】

$$t = V / \sum a_i$$

【0031】

t：滞留時間、V：滞留部分の体積、

a_i ：滞留部分に導入される微粒子乳剤、添加液の添加流量

滞留部分においては、該部分で溶液が滞留しつづける事がないよう、攪拌羽根等により攪拌、混合されている事が好ましい。

【0032】

成長に用いられるハロゲン化銀微粒子Aは、ハロゲン化銀平板粒子厚みを制御し、またより薄い平板粒子を調製するために、単分散である必要がある。該微粒子の円相当径の変動係数は20%以下であり、好ましくは15%以下であり、より好ましくは10%以下である。

【0033】

ハロゲン化微粒子Aを単分散なものとするために行われる熟成工程は、適切な熟成条件を設定する事で熟成前後で該微粒子の円相当径の変動係数をより小さくする事が望ましい。好ましくは、熟成前ハロゲン化銀微粒子Bの円相当径の変動係数に対し、熟成を経ることによりハロゲン化銀微粒子Aの変動係数が絶対値で5%減少する工程であり、より好ましくは15%の減少であり、さらに好ましくは20%の減少である。係る熟成工程を経たハロゲン化微粒子Aを平板粒子乳剤に成長に用いるが、成長過程（第1成長、第2成長等）の少なくとも2工程またはそれ以上で用いることもできる。

【0034】

該熟成において、高い単分散化効果を得るため、熟成前ハロゲン化銀微粒子B

調製、もしくは、該熟成、あるいはその両方において、過剰ハロゲンイオン濃度を制御する必要がある。沃臭化銀においては、 pBr は1.0から5.0の範囲で各工程が行われる事が好ましく、より好ましくは1.7から4.0であり、さらに好ましくは1.9から3.5である。熟成時の過剰ハロゲンイオン濃度は、熟成前微粒子調製時からその値に設定しても良いし、熟成開始直前に調整しても良い。

【0 0 3 5】

該熟成の温度については、熟成前微粒子B乳剤が態様に変質するような加熱、もしくは凍結する温度でなければ特に制限はなく、冷蔵貯蔵期間を制御することにより、貯蔵中に該熟成を行っても良い。ただし、該熟成において迅速かつ安定に熟成を進行させるためには、熟成時の温度は30℃から70℃である事が好ましく、40℃から60℃であることがより好ましい。

【0 0 3 6】

該熟成を行う時間には制限はなく、熟成を行う条件および望ましい微粒子の形状によってその時間は異なる。ただし、再現よく一定の形状の微粒子乳剤Aを調製するためには該時間は適度に長い必要があり、また熟成前微粒子Bの調製から該熟成を連続的に行い調製後の微粒子乳剤Aを反応容器に調製直後に添加するような場合には、生産効率を減じさせないように該熟成時間は短い必要がある。その場合、該熟成時間は10秒以上60分以内であることが好ましく、1分以上30分以内であることが更に好ましく、5分以上20分以下であることがさらに好ましい。

【0 0 3 7】

熟成後の微粒子Aを望ましい形状とするために、熟成前ハロゲン化銀微粒子Bの円相当径、および変動係数を各場合において選択、制御する必要がある。熟成後の微粒子Aにおいて望ましい円相当径よりも熟成前微粒子Bの円相当径は小さい必要があり、また、熟成条件が同等ならば、多分散な微粒子Bほど熟成に伴う円相当径の増大は大きい。

【0 0 3 8】

該熟成前ハロゲン化微粒子Bを形成する工程において、双晶数比率を軽減するため、核形成時に用いる分散媒を含む溶液のpHは7以上であることが好ましく

、8以上である事がより好ましく、10以上であることがさらに好ましい。

【0 0 3 9】

該熟成を行う時の pH について、各 pH において同様の変動係数となるまで該熟成を行った場合、pH が高いほど熟成後ハロゲン化銀微粒子の円相当径は大きくなる。よって、十分な単分散性を有するよう熟成を行った際に、ハロゲン化銀微粒子 A が所望の平板厚みに適した円相当径を有するよう、該熟成時の pH を制御する必要がある。

【0 0 4 0】

成長に用いられる微粒子は、平板厚みの増加を抑制し、且つ残存粒子を生じさせないために、その数平均円相当径が適当な範囲にある事が望ましい。好ましくは、15 から 50 nm であり、より好ましくは 20 nm から 40 nm である。

【0 0 4 1】

成長に用いられる微粒子について、該微粒子中の双晶粒子数の比率が大きいと、反応容器中で該微粒子中の双晶粒子が成長し、双晶微粒子由来の、目的と異なる形状の平板粒子、多重双晶粒子が残存する。そのため、該微粒子の双晶粒子数の比率は小さいことが望ましい。双晶粒子の比率は 15 % 以下が好ましく、10 % 以下がより好ましく、5 % 以下が更に好ましい。ハロゲン化銀微粒子の双晶粒子数の比率は、微粒子乳剤を 4 0 °C 以下、好ましくは 3 5 °C 以下（好ましくは 0 °C 以上）の温度で、新核発生なしに高過飽和条件下で明確な粒子形状を示す所まで成長させ、該粒子のレプリカの透過型電子顕微鏡写真像を観察することにより求めることができる。詳細は特開平 2 - 1 4 6 0 3 3 号の記載を参考にする事ができる。

【0 0 4 2】

ハロゲン組成は、塩化銀、塩沃化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩化銀、塩臭化銀、沃化銀、塩沃化銀および塩沃臭化銀から選択されるが、好ましくは沃化銀含量 1 ~ 5 モル % の沃臭化銀である。

【0 0 4 3】

本発明の微粒子形成用混合器には、水溶性銀溶液、ハロゲン化アルカリ水溶液および分散媒溶液を添加してハロゲン化銀微粒子を調製することができる。この

とき、上記3溶液を別々に添加しても良いし、分散媒溶液をハロゲン化アルカリ水溶液と混合して添加してもよい。

【0044】

本発明において、水溶性銀溶液は硝酸銀水溶液が好ましく用いられる。本発明のハロゲン化物アルカリ水溶液は、通常、臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、沃化カリウム、沃化ナトリウムおよびそれらの混合物の水溶液が用いられる。

【0045】

本発明の微粒子調製用装置に添加する水溶性銀溶液およびハロゲン化アルカリ水溶液の濃度は4 mol/リットル以下が好ましく、1 mol/リットル以下がさらに好ましく、0.2 mol/リットル以下が最も好ましい。水溶液の温度は5℃以上75℃以下が好ましい。

【0046】

本発明の微粒子調製用装置に使用される分散媒には、ゼラチンが好ましく用いられる。このときゼラチンは生成するハロゲン化銀粒子中の双晶発生確率に大きな影響を与えるため、好ましいゼラチン水溶液濃度は、生成する微粒子ハロゲン化銀粒子の使用目的によって異なる。平板状ハロゲン化銀粒子調製を行う際の核としてハロゲン化銀微粒子を利用する場合、平行二重双晶核が必要なため、所望の双晶発生確率が達成されるようにゼラチン水溶液濃度を調節することが必要である。銀塩水溶液とハロゲン化物塩水溶液が混合されたときに銀1 gあたりのゼラチン量が0.03 g以上0.4 g以下となるようにゼラチン濃度を選ぶことが好ましく、0.3 g以下にすることがさらに好ましい。また、成長に利用する場合には、添加したハロゲン化銀粒子が速やかに溶解することが好ましい。そのため、双晶核が少ない方が好ましく、ゼラチン水溶液濃度は高い方が好ましい。ゼラチン水溶液濃度は添加される硝酸銀1 gに対して0.2 g以上、1 g以下、ゼラチンが添加される濃度にするのが好ましく、0.3 g以上にすることがさらに好ましく、0.4 g以上にすることが最も好ましい。

【0047】

本発明の微粒子調製用装置に使用する分散媒としてゼラチンを用いる場合、ハ

ロゲン化銀平板厚みの増加を抑制し、ハロゲン化微粒子A及びBの凝集を抑制し、かつ熟成により望ましい単分散化の効果を発現するため、分子量30000以下程度の低分子量で酸化処理されたゼラチンを用いることが好ましい。

【0048】

本発明の熟成前ハロゲン化微粒子B形成用混合器は以下の3種類が好ましく用いられ、以下にそれぞれ説明する。

(1) 密閉型攪拌槽に2本以上の回転軸を用いて攪拌する混合器

図2に示したように、反応容器の外に設置された混合器30に水溶性銀溶液、ハロゲン化アルカリ水溶液及び必要に応じて分散媒水溶液を各々添加系（供給口）31、32及び33に導入する。（この際、必要に応じて分散媒水溶液は、水溶性銀溶液および／またはハロゲン化アルカリ水溶液に混合して添加しても良い）混合器内でこれらの溶液を急速且つ強力に混合して、ただちに系（排出口）34によって反応容器に導入し、反応容器中でハロゲン化銀微粒子を形成する。この際、混合器から排出された乳剤を一旦別の容器にためて、その後反応容器に添加することもできる。反応容器で微粒子形成を終えた後、さらに混合器30に、水溶性銀溶液、ハロゲン化アルカリ水溶液及び必要に応じて分散媒水溶液を各々添加系、31、32及び33に導入する。（この際、必要に応じて分散媒水溶液は、水溶性銀溶液および／またはハロゲン化アルカリ水溶液に混合して添加しても良い）混合器内でこれらの溶液を急速且つ強力に混合して、ただちに系34によって連続的に反応容器1に導入し、反応容器中で均一化させる。

【0049】

本発明の混合器の一実施形態を示す。従来のように攪拌羽根に駆動軸をとりつけ、混合器の外の駆動機によって攪拌羽根をこの様な高速で回転すると、その混合槽と駆動軸のシールが大変困難になってきた。本発明においては、下記に示す様に、磁気カップリングで連結される攪拌羽根と外部磁石による磁気誘導による回転によって、駆動軸を用いないことによりこの問題を解決する。図2において、攪拌槽35は、上下方向に中心軸を向けた攪拌槽本体36と、該攪拌槽本体36の上下の開口端を塞ぐ槽壁となるシールプレート37とで構成されている。攪拌槽本体36及びシールプレート37は、透磁性に優れた非磁性材料で形成され

ている。攪拌羽根 38、39 は、攪拌槽 35 内の相対向する上下端に離間して配置されて、互いに逆向きに回転駆動される。各攪拌羽根 38、39 は、それぞれの攪拌羽根 38、39 が近接する槽壁（シールプレート 37）の外側に配置された外部磁石 40、41 と磁気カップリング C を構成している。即ち、各攪拌羽根 38、39 は、磁力でそれぞれの外部磁石 40、41 に連結されており、各外部磁石 40、41 を独立したモータ 42、43 で回転駆動することで、互いに逆向きに回転操作される。

【0050】

さらに、図 2 において該混合器は、攪拌される水溶性銀溶液、ハロゲン化アルカリ水溶液、必要に応じて分散媒水溶液を流入させる 3 つの液供給口 31、32 および 33 と攪拌処理を終えたハロゲン化銀微粒子乳剤を排出する排出口 34 とを備えた攪拌槽 35 と、該攪拌槽 35 内で回転駆動されることで該攪拌槽 35 内の液体の攪拌状態を制御する攪拌手段である一対の攪拌羽根 38、39 とを備えてなる。該混合器 18 は円筒状のものが良く用いられるが、直方体、六角型、その他の種々の形体が用いられる。さらに該一対の攪拌羽根は攪拌槽 35 内の相対向する上下端に離間して配置されて、互いに逆向きに回転駆動される。この一対の攪拌羽根は図 2 では相対する上下方向に配置したが、相対する横方向でもよく、また斜め方向でもよい。図 2 では、相対する位置に一対の二つの攪拌羽根を用いたが、二つ以上の対をなした、互いに逆向き回転する 4 個以上の偶数個の攪拌羽根を用いてもよいし、対をなさない奇数個（1 個を含む）の攪拌羽根を用いることもできる。また対をなした互いに逆向き回転する偶数個の攪拌羽根と、奇数個（1 個を含む）の攪拌羽根を併用することによって、さらに効率の良い攪拌を実施できる。

【0051】

本発明の混合器においては、該混合器内で相対向する攪拌羽根を駆動する際、より高い混合効率を実現するには、その攪拌羽根を高速で回転する必要がある。その回転数は 1000 rpm 以上、好ましくは 3000 rpm 以上、より好ましくは 5000 rpm 以上である。

【0052】

図 3 に、攪拌槽 3 5 の下端部に磁気カップリング C の構成を示す。この一実施形態の磁気カップリング C は、この磁気カップリング C を構成している各攪拌羽根 3 8、3 9 に、図示の様に、N 極面と S 極面とが回転中心軸線 4 4 に対して平行でかつ該回転中心軸線 4 4 を挟んで重なる如く配置された両面 2 極型磁石 4 5 を使用している。外部磁石 4 1 は、N 極面と S 極面とが回転中心軸線 4 4 に直交する平面上で回転中心軸線 4 4 に対して対称位置に並ぶ左右 2 極型磁石（U 字型磁石） 4 6 を使用している。この磁気カップリング C において、上記とは逆に、外部磁石 4 1 に両面 2 極型磁石 4 5 を使用して、攪拌羽根 3 8、3 9 には左右 2 極型磁石 4 6 を使用しても、同様の作用効果を得ることができる。

【 0 0 5 3 】

上記の磁気カップリング C では、外部磁石 4 1 と攪拌羽根 3 8、3 9 との間を結ぶ磁力線 L は、図 4（a）の様になり、例えば左右 2 極型磁石同志で磁気カップリングを構成した場合に形成される磁束と比較して、磁石相互間を結ぶ磁束の径を倍増できると同時に、外部磁石 4 1 が回転操作された場合に、図 4（b）に示す様に磁束が撓んで磁束の切断を防止する磁束粘性を持たせる事ができ、カップリングとしての結合強度が大幅に向上して、モータ 4 2、4 3 に高回転型のモータを使用することで、攪拌羽根 3 8、3 9 の高速回転を可能にすることができる。

【 0 0 5 4 】

本発明の混合器の攪拌は、一对の攪拌羽根を同一回転しても逆向きに回転してもよいが、逆向きに回転することが好ましい。また、回転数は、同じ回転数で駆動させてもよいし、異なった回転数で駆動させてもよい。

【 0 0 5 5 】

本発明の混合器には、滞留時間を減少させる目的で混合器内の容積を下げるために、上記混合器の攪拌槽を貫通する回転軸をもち、この回転軸周りをシールした混合器を用いることも好ましい。この場合も、一对の攪拌羽根を同一回転しても逆向きに回転してもよいが、逆向きに回転することが好ましい。また、回転数は、同じ回転数で駆動させてもよいし、異なった回転数で駆動させてもよい。

【 0 0 5 6 】

本発明においては、混合器に保護コロイド水溶液を添加するが、下記のような添加法が用いられる。

a 分散媒水溶液を単独で混合器に注入する。分散媒水溶液の濃度は 0.5% 以上、好ましくは 1% 以上がよく、20% 以下である。流量については、水溶性銀溶液とハロゲン化アルカリ水溶液の流量の和の少なくとも 20% 以上 300% 以下で、好ましくは 50% 以上 200% 以下である。

b ハロゲン化アルカリ水溶液に分散媒水溶液を含有せしめる。分散媒の濃度は 0.4% 以上、好ましくは 1% 以上であり、20% 以下である。

c 水溶性銀溶液に分散媒を含有せしめる。分散媒の濃度は 0.4% 以上、好ましくは 1% 以上で、20% 以下である。分散媒にゼラチンを用いる場合、銀イオンとゼラチンでゼラチン銀をつくり、光分解及び熱分解して銀コロイドを生成するため、水溶性銀溶液とゼラチン溶液は使用直前に添加する方がよい。

上記 a～c の方法は、各々単独で用いてもよいし、それぞれ組合せてもよく、また、三つの方法同時に用いてもよい。

【0057】

(2) 直線状噴流にして攪拌する混合器

本発明の混合器では、水溶性銀溶液、ハロゲン化アルカリ水溶液、分散媒水溶液を直線状噴流として添加して混合し、ハロゲン化銀微粒子を調製することができる。分散物水溶液は、水溶性銀溶液またはハロゲン化アルカリ水溶液のいずれか片方に添加してもよいし、3 種を別々に混合してもよい。

【0058】

本発明の混合器の噴流として添加される水溶液の流速は、 100 m/sec 以上であることが好ましく、 250 m/sec 以上であることがさらに好ましく、 500 m/sec 以上（好ましくは 10^5 m/sec 以下）であることが最も好ましい。

【0059】

本発明の混合器において、溶液を混合する細管の直径は、直線状噴流添加口の直径の 20 倍以下であることが好ましく、10 倍以下であることがさらに好ましく、7 倍以下であることが最も好ましい。溶液を混合する細管の長さは、その直

径の10倍以上であることが好ましく、50倍以上であることがさらに好ましく、100倍以上であることが最も好ましい。細管は内部に窪みを有することができ、添加された溶液が細管内を流れる際にこの窪みによって流れはより細かな乱流となり、混合をより均一化する。高い流速を持つ噴流による混合を行う場合、混合液の温度が上昇するため、該装置には冷却器を付属することが好ましい。

【0060】

本発明の混合器において、水溶性銀溶液とハロゲン化アルカリ水溶液の混合は機械的攪拌を伴わないことが好ましい。機械的攪拌を伴うと、循環が起こらない混合が困難である。また、滞留時間が0.1秒以下のような短い混合時間の場合、機械的攪拌では十分な混合を行うことが困難である。

【0061】

本発明の混合器において、水溶性銀溶液、ハロゲン化アルカリ水溶液の両方をそれぞれ直線状噴流にして混合してもよいし、片方を直線状噴流としてもう片方をその噴流の負圧を利用して混合してもよい。

【0062】

本発明の要件を満たす混合方法として、BEE INTERNATIONAL社製の高圧ホモジェナイザー(DeBEE 2000)を応用して用いることができる。該装置のデュアルフィード法を用いて、水溶性銀溶液またはハロゲン化アルカリ水溶液の一方を高速噴流とし、もう一方の液と混合することができる。噴流とする水溶液に高圧をかけることで高い運動エネルギーを持たせ、二つの液を極めて短時間に混合することが可能である。また、この方法では添加された液が再び添加口近傍に戻るような循環が発生せず、さらに、添加液が十分な運動エネルギーを持つために機械的攪拌も不要である。

【0063】

(3) 層流を利用した混合器

本発明の混合器は、層流(laminar flow)を利用した混合法である。水溶性銀溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を薄い層(lamella)に細分化させ、お互いを広い面積で接触させる事によって、均一に短時間のうちにイオンの拡散をおこさせることにより、より速く且つより均一な混合を実現するものである。拡散によ

るイオンの移動は濃度の時間的变化で関係づけられるFickの法則に従い、拡散係数と濃度勾配の積として次式で与えられる。

$$t \sim dl^2/D$$

ここで、Dは拡散定数、dlは薄層の厚さ、tは混合時間を表わす。

上記式から、混合時間 t は薄層の厚さdlの二乗に比例する為、この層を薄くする事によって非常に効果的に混合時間を短くすることができる。

【0064】

本発明は、IMM (Institute fur Mikrotechnik Mianz) 製のマイクロリアクター (Microreactor) を用いる事により、期待される効果を実現することができる。マイクロリアクターの詳細については、“Microreactor” (W.Ehrfeld、V.Hessel、H.Loewe、1Ed. (2000) WILEY-VCH) の第3章にその詳細が記載されている。即ち流体の多層薄膜化 (multilamination) とそれに続く拡散混合にその原理をもつ。

【0065】

水溶性銀溶液およびハロゲン化アルカリ水溶液の流体は、厚みが数十ミクロンオーダーの互いに入り込んだスリットを通過することによって、多数の薄膜流体に分けられ、スリットの出口でそれらはその進行方向の法線方向で広い面積で接触し、ただちに銀イオン及びハロゲン化物イオンの拡散がはじまり、短時間のうちに拡散による混合が終了し、同時に起こったイオン反応によってハロゲン化銀微粒子が形成される。

【0066】

本発明の混合器における薄層の厚さは、その進行方向の法線方向で $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下である。層流を利用した本発明における混合時間は、0.5秒未満であり、好ましくは100ミリ秒未満であり、より好ましくは50ミリ秒未満である。

【0067】

本発明の混合器であるマイクロミキサーは、等価直径 1mm 以下の流路 (チャンネル) を有する装置である。本発明でいう等価直径 (equivalent diameter)

は、相当(直)径とも呼ばれ、機械工学の分野で用いられる用語である。任意断面形状の配管(本発明では流路)に対し等価な円管を想定するとき、その等価円管の直径を等価直径といい、 A :配管の断面積、 p :配管のぬれぶち長さ(周長)を用いて、 $d_{eq} = 4A/p$ と定義される。円管に適用した場合、この等価直径は円管直径に一致する。等価直径は等価円管のデータを基に、その配管の流動あるいは熱伝達特性を推定するのに用いられ、現象の空間的スケール(代表的長さ)を表す。等価直径は、一辺 a の正四角形管では $d_{eq} = 4a^2/4a = a$ 、一辺 a の正三角形管では $d_{eq} = a$ 、路高さ h の平行平板間の流れでは $d_{eq} = 2h$ となる(参照:(社)日本機械学会編「機械工学事典」1997年、丸善(株))。

【0068】

本発明の混合器の流路は、固体基板上に微細加工技術により作成される。使用される材料の例をあげれば金属、シリコン、テフロン、ガラス、セラミックスまたはプラスチックなどである。耐熱、耐圧および耐溶剤性が必要な場合、好ましい材料は金属、シリコン、テフロン、ガラスまたはセラミックスであるが、特に好ましくは金属である。金属の例を挙げれば、ニッケル、アルミ、銀、金、白金、タンタル、ステンレス、ハステロイ(Ni-Fe系合金)またはチタンであるが、好ましくは耐腐食性の高いステンレス、ハステロイもしくはチタンである。従来のバッチ式反応装置では酸性物質などを扱う時に金属(ステンレス等)表面にガラスライニングした装置が用いられるが、マイクロリアクターでも金属表面にガラスコーティングしてもよい。ガラスに限らず目的に応じて、金属の上に別の金属もしくは他の材料をコーティングしても良いし、金属以外の材料(例えばセラミック)に金属もしくはガラスなどをコーティングしても良い。

【0069】

本発明の混合器の流路を作成するための微細加工技術として代表的なものを挙げれば、X線リソグラフィを用いるLIGA技術、EPON SU-8を用いた高アスペクト比フォトリソグラフィ法、マイクロ放電加工法(μ -EDM)、Deep RIEによるシリコンの高アスペクト比加工法、Hot Emboss加工法、光造形法、レーザー加工法、イオンビーム加工法、およびダイヤモンドのような硬い材料で作られたマイクロ工具を用いる機械的マイクロ切削加工法などがある。これらの技術を単

独で用いても良いし、組み合わせて用いても良い。好ましい微細加工技術は、X線リソグラフィを用いるLIGA技術、EPON SU-8を用いた高アスペクト比フォトリソグラフィ法、マイクロ放電加工法(μ -EDM)、および機械的マイクロ切削加工法である。

【0070】

本発明の混合器であるマイクロミキサーを組み立てる際、よく接合技術が用いられる。通常の接合技術は大きく固相接合と液相接合に分けられ、一般的に用いられている接合方法は、固相接合として圧接や拡散接合、液相接合として溶接、共晶接合、はんだ付け、接着等が代表的な接合方法である。更に、組立に際しては高温加熱による材料の変質や大変形による流路等の微小構造体の破壊を伴わない寸法精度を保った高度に精密な接合方法が望ましいが、その技術としてはシリコン直接接合、陽極接合、表面活性化接合、水素結合を用いた直接接合、HF水溶液を用いた接合、Au-Si共晶接合、ボイドフリー接着などがある。

【0071】

本発明に混合器に用いられる流路の等価直径は1mm以下であるが、好ましくは10~500 μ mであり、特に好ましくは20~300 μ mである。また流路の長さには特に制限はないが、好ましくは1mm~1000mmであり、特に好ましくは10mm~500mmである。

【0072】

本発明において用いられる流路は一本のみである必要はなく、必要に応じて流路を何本も並列化し(Numbering-up)、その処理用を増大させることができる。本発明において反応は、流路の中を流れながら、すなわちフローで行われる。

【0073】

本発明の混合器であるマイクロミキサーの流路は目的に応じて表面処理しても良い。特に水溶液を操作する場合、ガラスやシリコンへの試料の吸着が問題になることがあるので表面処理は重要である。マイクロサイズの流路内における流体制御では、複雑な製作プロセスを要する可動部品を組み込むことなくこれを実現することが望ましい。例えば、流路内に表面処理により親水性と疎水性の領域を作成し、その境界に働く表面張力差を利用して流体を操作することが可能になる

。

【0 0 7 4】

本発明の混合器であるマイクロミキサーのマイクロサイズの流路中へ試薬やサンプルなどを導入して混合するために、流体制御機能が必要である。特に、微小領域における流体の挙動は、マクロスケールとは異なる性質を持つため、マイクロスケールに適した制御方式を考えなければならない。流体制御方式は形態分類すると連続流動方式と液滴（液体プラグ）方式があり、駆動力分類すると電氣的駆動方式と圧力駆動方式がある。これらの方式を以下に詳しく説明する。流体を扱う形態として、最も広く用いられるのが連続流動方式である。連続流動式の流体制御では、マイクロリアクターの流路内は全て流体で満たされ、外部に用意したシリンジポンプなどの圧力源によって、流体全体を駆動するのが一般的である。この場合、比較的簡単なセットアップで制御システムを実現できることが一つの利点であるが、複数 ステップの反応やサンプルの交換を伴うような操作は困難で、システム構成の自由度が小さいこと、また駆動媒体が溶液そのものであるため、デッドボリュームが大きいことなどが難点である。連続流動方式とは異なる方式として、液滴（液体プラグ）方式がある。この方式では、リアクター内部やリアクターに至る流路内で、空気で仕切られた液滴を動かすものであり、個々の液滴は空気圧によって駆動される。その際、液滴と流路壁あるいは液滴同士の間の空気を必要に応じて外部に逃がすようなベント構造、及び分岐した流路内の圧力を他の部分と独立に保つためのバルブ構造などを、リアクターシステム内部に用意する必要がある。また、圧力差を制御して液滴の操作を行うために、外部に圧力源や切り替えバルブからなる圧力制御システムを構築する必要がある。このように液滴方式では、装置構成やリアクターの構造がやや複雑になるが、複数の液滴を個別に操作して、いくつかの反応を順次行うなどの多段階の操作が可能で、システム構成の自由度は大きくなる。

【0 0 7 5】

流体制御を行うための駆動方式として、流路（チャンネル）両端に高電圧をかけて電気浸透流を発生させ、これによって流体移動させる電氣的駆動方法と、外部に圧力源を用意して流体に圧力をかけて移動させる圧力駆動方法が一般に広く

用いられている。両者の違いは、たとえば流体の挙動として、流路断面内で流速プロファイルが電氣的駆動方式の場合にはフラットな分布となるのに対して、圧力駆動方式では双曲線状に、流路中心部が速くて、壁面部が遅い分布となることが知られており、サンプルプラグなどの形状を保ったまま移動させるといった目的には、電氣的駆動方式の方が適している。電氣的駆動方式行う場合には、流路内が流体で満たされている必要があるため、連続流動方式の形態をとらざるを得ないが、電氣的な制御によって流体の操作を行うことができるため、例えば連続的に 2 種類の溶液の混合比率を変化させることによって、時間的な濃度勾配をつくるといった比較的複雑な処理も実現されている。圧力駆動方式の場合には、流体の電氣的な性質にかかわらず制御可能であること、発熱や電気分解などの副次的な効果を考慮しなくてよいことなどから、基質に対する影響がほとんどなく、その適用範囲は広い。その反面、外部に圧力源を用意しなければならないこと、圧力系のデッドボリュームの大小に応じて、操作の応答特性が変化することなど、複雑な処理を自動化する必要がある。

【0076】

流体制御方法として用いられる方法はその目的によって適宜選ばれるが、好ましくは連続流動方式の圧力駆動方式である。

【0077】

本発明の混合器であるマイクロミキサーの温度制御は、装置全体を温度制御された容器中に入れることにより制御しても良いし、金属抵抗線や、ポリシリコンなどのヒーター構造を装置内に作り込み、加熱についてはこれを使用し、冷却については自然冷却でサーマルサイクルを行ってもよい。温度のセンシングは、金属抵抗線ではヒーターと同じ抵抗線をもう一つ作り込んでおき、その抵抗値の変化に基づいて温度検出を行い、ポリシリコンについては熱電対を用いて検出を行う。また、ペルチェ素子をリアクターに接触させることによって外部から加熱、冷却を行っても良い。どの方法を用いるかは用途やリアクター本体の材料などに合わせて選択される。

【0078】

上記 3 種の混合器の中では、(1)密閉型攪拌槽に 2 本以上の回転軸を用いて攪

拌する混合器と（２）直線状噴流にして攪拌する混合器が好ましく、さらに好ましくは（１）密閉型攪拌槽に２本以上の回転軸を用いて攪拌する混合器である。

【0079】

本発明における、ハロゲン化銀微粒子Aを連続的に調製する熟成装置を含めた装置について、以下のような装置が好ましく用いられる。以下に説明する。

【0080】

この微粒子調製装置は、熟成前ハロゲン化銀微粒子Bを形成する混合器とそれに接続した熟成装置からなる。該微粒子調製装置は、その他、用途に応じて、該混合器と熟成装置をつなぐ制御された熟成を行えない送液配管や、pHや電位などの条件を変更するための溶液添加装置、他のハロゲン化銀微粒子乳剤を添加するための添加装置、あるいは別のハロゲン化銀微粒子乳剤を調製する別混合器を含む場合もある。該添加装置、別混合器は、用途に応じて前記熟成前微粒子形成用混合器、熟成装置、送液配管に接続される。該微粒子調製装置は、熟成前微粒子形成用混合器、熟成装置、送液配管等各構成部位１つずつからなってもよいし、複数の同一機能装置からなってもよい。この装置は、実施的に滞留部を持たない構造からなっており、滞留部分を持たない管状構造か、もしくは前述の式（１）から算出される滞留時間 t が１分以内、好ましくは３０秒以内、より好ましくは１秒以内であるような滞留部分、もしくはその両方から構成される。

【0081】

熟成前ハロゲン化銀微粒子Bを形成する混合器は、水溶性銀溶液および／またはハロゲン化アルカリ水溶系、および必要に応じて分散媒水溶液を該混合器中に添加する事により、成長に使用するハロゲン化銀微粒子Aの円相当径よりも小さく比較的単分散なハロゲン化銀微粒子を連続的に調製できる混合器ならば特に制限はないが、前述の３種類の混合器が好ましく用いられ、特に（１）密閉型攪拌槽に２本以上の回転軸を用いて攪拌する混合器がより好ましく用いられる。該混合器の好ましい構造および使用態様は、先に述べた混合器をそれ単独で用いる時と同様である。ただし、本装置においては、熟成前ハロゲン化銀微粒子Bを調

製する混合器の微粒子乳剤排出口（例えば、図2中34）に熟成装置が接続されるため、使用する溶液の粘度が高い場合などには、熟成装置および送液配管による圧力損失が発生し、該混合器を単独で用いる使用態様では混合が不十分となる場合がある。このような場合、該混合器単独で使用した場合に対して、調製される微粒子Bの円相当径の増加、円相当径変動係数の増大、双晶比率の増加などが生じたり、該混合器中に微粒子乳剤の凝集によるつまりが生じる可能性がある。このため、該混合器を、図5に示したように本発明中の装置の一部として使用する場合、攪拌羽根の回転数を増大させる等、混合器の混合力を増強させて使用することが好ましい。

【0082】

熟成前ハロゲン化銀微粒子Bを形成する混合器と熟成装置は、制御された熟成を行えない送液配管で接続してもよい。制御された熟成を行えないとは、配管中に導入される溶液の温度を制御する機能を有さないか、あるいは送液配管中に滞在する時間を配管中に導入されう溶液の流量に応じて変更できないか、あるいはその両方であることを意味する。該送液配管の内径は該配管中で滞留が生じないように十分に小さい必要があり、かつできうる限りその体積は小さい事が望ましい。好ましくは、次式(2)で示される滞在時間 t' が5分以内、より好ましくは2分以内、さらに好ましくは1分以内である。

(2)式

【0083】

【数2】

$$t' = V / \sum a_i$$

【0084】

t' ：滞在時間、 V ：送液配管の体積、

a_i ：送液配管に導入される微粒子乳剤、添加液の添加流量

送液配管は、その体積を減じるため、その内径が小さく、長さが短いことが望ましいが、使用する溶液の粘度が高い場合は、内径が小さすぎると圧力損失が増

大するため、送液に支障をきたしたり、混合器 47 の混合効率が低下させたりする場合がある。送液配管の内径は、導入される溶液の流量、粘度等に応じて圧力損失を極度に増大させない程度に大きく、かつ滞留を生じさせないように十分小さいことが必要である。

【0085】

微粒子サイズを制御し、かつ十分な単分散性を有するために行われる熟成を行う熟成装置は、滞留部分をもたず、導入された微粒子乳剤の温度を制御し、温度制御された溶液を該装置中に設定された時間保持し、熟成装置中への熟成前微粒子乳剤の導入から熟成後の微粒子乳剤の排出までを連続的に行うような装置ならば特に制限はないが、以下のような装置が特に好ましく用いられる。以下、説明する。

【0086】

該熟成装置は、内部溶液の温度制御が可能な温調付送液配管、必要に応じて急激に内部溶液の温度を変更できる管状構造装置からなる。それぞれの内径は、滞留を生じさせないように小さく、かつ前記弊害を生じさせない程度に大きい必要がある。該熟成装置に導入された溶液温度が所定の熟成温度と大きく異なり即座に所定の熟成温度に変更する必要があるか、もしくは該温調付送液配管が所定の温度を保持する程度の温度制御機能しか有さないような場合、熟成温度への変更は管状構造装置によって行われる。該熟成装置の内部体積は、下式(3)で表される滞在時間 t'' が所定の熟成時間となるように設定される。

(3) 式

【0087】

【数3】

$$t'' = V / \sum a_i$$

【0088】

t'' : 滞在時間、 V : 熟成装置の内部体積、
 a_i : 熟成装置に導入される微粒子乳剤、添加液の添加流量

【0 0 8 9】

以下、該熟成装置の一実施形態を示す。本実施形態は、恒温槽中に定置した熱交換器と、同じく定置した連続的に熟成を行うための送液配管により構成される。熱交換器とは、伝熱性の高い素材でできた内径の細い送液配管を恒温槽中に浸けたものであり、送液配管を通過する乳剤の熱の出入りを高効率で単時間に制御できるものである。また、熱交換器の送液配管は攪拌羽根等により効率よく循環する恒温水に浸されており、送液配管中を通過する該微粒子乳剤を常に一定温度まで昇温することができる。この熱交換器により混合器で核形成した微粒子を、熟成成長に必要な温度まで単時間で確実に昇温することができる。ここでいう単時間とは1分以内、好ましくは30秒以内、より好ましくは10秒以内である。次に、連続的に熟成を行うための送液配管とは、熱交換器により設定温度に制御された微粒子乳剤をその温度で一定時間、該送液配管中で熟成するためのものである。該送液配管も設定温度の恒温槽に定置しておく。この恒温槽は熱交換器と共通の恒温槽でも良いし、異なる恒温槽でも良い。該送液配管に微粒子が流入してから流出するまでが、熟成の熟成時間となる。該微粒子乳剤の流速と該送液配管の内径、長さにより熟成時間が決まる。この熟成時間が短すぎると単分散化が終了せず小サイズ微粒子が残存し、また熟成時間が長すぎると双晶の異方成長性が出現してしまう。よって、送液配管の内径、長さは通過する微粒子の流速やサイズによって適切に調整する必要がある。また、送液配管中では滞留が起こらないことが必要であり、この送液配管の内径が太すぎると送液配管中で滞留がおきてしまう可能性があるので、送液配管の内径は適切な細さが必要とされる。

【0 0 9 0】

本発明において使用する限外濾過について説明する。本発明の限外濾過による脱水および脱塩技術は、リサーチ・ディスクロージャー、102巻、10298項および同131巻、13122項に記載されている。また米国特許4,334,012号、同5,164,092号、同5,242,597号、欧州特許795455号、同843206号、特開平8-278580号、特開平11-231449号等に開示されている。

【0 0 9 1】

本発明の限外濾過膜に用いられる膜を容器に組み込んだ膜モジュールには、管状モジュール、中空糸モジュール、プリーツモジュール、スパイラルモジュール、平膜モジュール、プレート&フレームモジュールが用いることができる。この中で、中空糸モジュールおよび平膜モジュールが好ましく用いられる。

【0092】

本発明の限外濾過膜は、種々の素材のものをを用いることができる。有用な限外濾過膜の主要な素材は、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、酸化アルミニウム等のセラミック等が好ましく用いられる。

【0093】

本発明の限外濾過膜の性能を示すものとして、分画分子量がある。分画分子量は阻止率（供給液の濃度から透過液の濃度の差を供給液の濃度で割った百分率）90%以上になる分子量であり、ハロゲン化銀粒子は透過せず、必要としない塩や分散物は透過する分画分子量が好ましい。また、分画分子量を小さくすると、限外濾過膜を透過する液の流量は減少するので、最適な分画分子量を選ぶ必要がある。有用な分画分子量は1000～1000000であり、好ましくは3000～100000である。

【0094】

本発明の限外濾過を用いて行うハロゲン化銀乳剤の脱水脱塩の一例を示す概念図を図1に示す。図1において、反応容器1の中のハロゲン化銀粒子を含む反応溶液は攪拌機2で攪拌され、液供給配管9、ポンプ10および供給バルブ11をとおり限外濾過膜13に送り込まれる。ハロゲン化銀粒子を含む反応溶液は限外濾過膜を通して、水や塩等の一部が液透過配管18、透過バルブ20および透過流量計21を通過して排出される。このとき逆止弁27は閉鎖されている。残りのハロゲン化銀粒子を含む反応溶液は液還流配管14、還流バルブ16および還流流量計17をとおり、元の反応容器1に戻る。反応液が限外濾過膜を通過する前後には圧力計12、15および19を備える。また、限外濾過膜に残ったハロゲン化銀粒子を反応容器に戻すために、上記限外濾過を終了した後に透過液の一部

を逆洗浄配管 24 から逆洗浄用ポンプ 25、逆洗浄バルブ 26、逆止弁 27、透過バルブ 20 および液透過配管 18 を通って限外濾過モジュールを通り、限外濾過膜に吸着したハロゲン化銀粒子を液還流配管 14、還流バルブ 16 および還流流量計 17 を通してもとの反応容器に戻すことができる。また、逆洗浄用の水溶液は、透過液の代わりに水、透過液を水で希釈した水溶液または pBr を調整した水溶液で代用することもできる。

【0095】

本発明の限外濾過による透過液は、還流バルブおよび透過バルブを調整することにより還流および透過流量を制御することができる。透過流量を増やすためには、ポンプの流量を上げること、および還流バルブを絞って還流流量を上げ、供給圧力を上げることで調整することができる。また、透過量を増加させる方法として、限外濾過モジュール 2 個以上を並列または直列につなぐことで膜面積を増やす方法が好ましい。

【0096】

本発明の限外濾過を用いるときには、反応容器に添加される分散媒にはゼラチンを好ましく用いることができる。反応容器に直接添加するゼラチンの分子量は制限が無いが、ゼラチン濃度を高くするほど粘度が増し限外濾過の透過流量は減少するので、ゼラチン濃度を制御する必要がある。

【0097】

混合器に使用するゼラチンに限外濾過膜を透過する低分子量ゼラチンを用いると、限外濾過膜を透過させることができ、反応容器内のゼラチン濃度を上げないことができる。混合器に使用するゼラチンは、酵素分解などの手法で低分子量化させ、粘度を低下させることができる。平均分子量 5000 以上 3 万以下であることが好ましい。また、平板粒子の厚さへの影響はゼラチンの化学修飾によって様々に変化させることができる。薄い平板状ハロゲン化銀粒子を得るために、酸化処理、コハク化処理、トリメリット化処理を好ましく用いることができる。

【0098】

本発明の限外濾過を微粒子による成長前の段階で行なうことも好ましく行なわれる。平板粒子形成には核となる粒子を調製した後反応容器の温度を上げて熟成

する工程があり、この工程を行なうことで、微粒子成長を行なう平板粒子を形成することができる。本発明では、この熟成工程中の限外濾過を行ない、脱水および脱塩を行なうとスケールアップに好ましい。乳剤製造のスケールアップを考えた場合、核を形成するときの水溶性銀溶液とハロゲン化アルカリ水溶液の濃度を単に上げると、生成した核の凝集が起こるため、粒子のサイズ分布を悪化させる。最適な水溶性銀溶液とハロゲン化アルカリ水溶液の濃度で生成させた後、限外濾過により脱水および脱塩する方が粒子サイズ分布を悪化させずに多量の核を形成することができる。

本発明においては限外濾過は上記工程を含めてあらゆる時点で使用することができるが、最も好ましくはハロゲン化銀微粒子の添加中に限外濾過を行う。ハロゲン化銀微粒子の添加中に限外濾過を行うとは、添加と並行して限外濾過を行うことを意味する。この時、ハロゲン化銀微粒子の添加中全時間域に行っても良いし、部分的に行っても良い。途中、中断して数回に分けて行っても良い。

【0099】

本発明の製造法による乳剤は好ましくは全投影面積の50%以上が六角形の六つの頂点部の少なくとも一つの頂点部にエピタキシャル接合を有する平板粒子である。より好ましくは全投影面積の90%以上が六角形の六つの頂点部の少なくとも一つの頂点部にエピタキシャル接合を有する平板粒子である。ここで頂点部とは平板粒子を主表面に対して垂直方向から見た時に1つの頂点を中心とし、この頂点と、この頂点を構成する2つの辺とが形成する扇形であって、これら2辺の内、短い方の辺の長さの $1/3$ を半径とする扇形内の部分を意味する。平板粒子の主表面の形が丸みを帯びた三角形状や六角形状である場合、主表面の頂点及び辺は、各辺を延長することにより形成される仮想の三角形や六角形のそれぞれ頂点及び辺とする。通常は上記のエピタキシャル乳剤以外に平板粒子の主表面もしくは頂点部以外の辺上にエピタキシャル接合が形成される。本発明の好ましいエピタキシャル乳剤の判断は以下のようにおこなうことができる。平板粒子のレプリカによる電子顕微鏡写真から任意に100粒子以上を抽出し、一つ以上の頂点部にエピタキシャル接合を有する粒子、辺上もしくは主表面上のみにエピタキシャル接合を有する粒子ならびにエピタキシャル接合を有しない粒子の3つの分

類にクラス分けする。一つ以上の頂点部にエピタキシャル接合を有する粒子が全投影面積の 5 0 % 以上あれば本発明の好ましいエピタキシャル乳剤に相当する。より好ましくは全投影面積の 9 0 % 以上が上記のエピタキシャル粒子である。

【0 1 0 0】

エピタキシャル部は塩化銀または塩臭化銀または沃塩臭化銀である。好ましくはホスト平板粒子よりも塩化銀含有率は 1 モル % 以上高い。より好ましくはホスト平板粒子よりも塩化銀含有率は 1 0 モル % 以上高い。但し、エピタキシャル部の塩化銀含有率は 5 0 モル % 以下が好ましい。エピタキシャル部の臭化銀含有率は 3 0 モル % 以上が好ましく、5 0 モル % 以上が特に好ましい。エピタキシャル部の沃化銀含有率は 1 モル % 以上 2 0 モル % 以下が好ましい。エピタキシャル部の銀量はホスト平板粒子の銀量の 1 モル % 以上 1 0 モル % 以下であることが好ましく、2 モル % 以上 7 モル % 以下が更に好ましい。

【0 1 0 1】

本発明で製造される乳剤は好ましくは全投影面積の 7 0 % 以上がエピタキシャル部に少なくとも 1 本の転位線を有する平板粒子からなる。好ましくは全投影面積の 8 0 % 以上がエピタキシャル部に少なくとも 1 本の転位線を有する平板粒子からなる。本発明の乳剤はより好ましくは全投影面積の 7 0 % 以上がエピタキシャル部に網目状の転位線を有する平板粒子からなる。最も好ましくは全投影面積の 8 0 % 以上がエピタキシャル部に網目状の転位線を有する平板粒子からなる。ここで網目状の転位線とは、本数として数えられないような複数の転位線が網の目のように交錯した転位線である。二つ以上の頂点部にエピタキシャル接合を有する平板粒子において、必ずしも各エピタキシャル部に転位線が存在する必要はない。少なくとも一つの頂点部に接合したエピタキシャル部に 1 本の転位線、好ましくは網目状の転位線を含んでいれば本発明の好ましいエピタキシャル乳剤に相当する。好ましくは頂点部にあるエピタキシャル部の 7 0 % 以上が網目状の転位線を含む。本発明において、全投影面積の 7 0 % 以上がエピタキシャル接合部以外には転位線が存在しないことが好ましい。転位線はエピタキシャル沈着の優先的な沈着位を提供し本発明のエピタキシャル平板粒子の形成を阻害する。好ましくは全投影面積の 7 0 % 以上が転位線がゼロである。この場合、エピタキシャ

ル沈着した部位を除く。最も好ましくは全投影面積の90%以上が転位線がゼロである。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11、57、(1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35、213、(1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷(プリントアウト等)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型(0.25 μ mの厚さの粒子に対して200 kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主表面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。本発明の乳剤は好ましくは全投影面積の70%以上、より好ましくは全投影面積の80%以上が、ホスト平板粒子の頂点部の主表面上に段丘状にエピタキシャル接合せず、ホスト平板粒子の側面方向に張り出してエピタキシャル接合する平板粒子からなる。主表面の頂点からホスト平板粒子の側面方向に張り出してエピタキシャル接合する平板粒子と、ホスト平板粒子の頂点部の主表面上に段丘状にエピタキシャル接合する平板粒子との区別は以下のように行う。平板粒子のレプリカ法電子顕微鏡写真から任意に100粒子以上を抽出し、1粒子あたりのエピタキシャル部の総投影面積のうち頂点部と重ならない側面方向に張り出した部分の面積が60%以上ある粒をホスト平板粒子の側面方向に張り出してエピタキシャル接合する平板粒子と定義する。エピタキシャル沈着後にこの形状を保つように制御しなければエピタキシャル沈着が再配列されることにより転位線が消えてしまう。

【0102】

以上の条件を満足する本発明の好ましいエピタキシャル平板乳剤は乳剤のpBrを下げる事が可能となる。ここでpBrとは臭素イオン濃度の逆数の対数である。pBrを3.5以下に下げることが可能となったことにより保存性を著しく改良することができる。以下に上述した本発明の好ましいエピタキシャル乳剤

の具体的な調製法についてホスト平板粒子の調製とエピタキシャル部の調製の2つに分けて詳しく説明する。まず本発明のエピタキシャル乳剤の調製に必要なホスト平板粒子について詳述する。本発明のホスト平板粒子の粒子内沃化銀の分布については2重構造以上の多重構造粒子であることが好ましい。ここで沃化銀の分布について構造をもっているとは各構造間で沃化銀含量が0.5モル%以上、より好ましくは1モル%以上異なっていることを意味する。本発明において、ホスト平板粒子の「最外層」とは、沃化銀の分布についての多重構造の最も外側にある層状の相をいう。

【0103】

この沃化銀の分布についての構造は、基本的には粒子の調製工程の処方値から計算により求めることができる。各構造間での界面では沃化銀含有率の変化は急激に変化する場合となだらかに変化する場合があり得る。これらの確認のためには、分析上の測定精度を考慮する必要があるが、前述した、EPMA法が有効である。同手法により平板粒子を主表面に垂直方向から見た場合の粒子内沃化銀分布が解析できるが、同試料を固め、ミクロトームで超薄切片にカットした試料を用いることにより平板粒子の断面の粒子内沃化銀分布も解析することができる。

【0104】

本発明においてホスト平板粒子は最外層の沃化銀含量が10モル%以上であることが好ましい。最外層は全銀量に対して20%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以上20%以下であって、その沃化銀含有量が15モル%以上30モル%以下である。ここで最外層の比率とはホスト平板粒子調製工程における最終粒子を得るのに使用した銀量に対する最外層の調製に用いた銀量の比率を意味する。沃化銀含有量とは最外層の調製に用いた銀量に対する最外層の調製に用いた沃化銀量のモル比率の%を意味し、その分布については均一でも不均一でも良い。沃化銀含有量の分布が不均一な場合、沃化銀量は、最外層における平均値である。より好ましくは最外層の比率は全銀量に対して10%以上15%以下であって、その沃化銀含有量が15モル%以上25モル%以下である。

【0105】

本発明においてはホスト平板粒子の対向する(111)主表面を連結する側面

は全側面の 75% 以下が (111) 面から構成されていることが特に好ましい。

【0106】

ここで全側面の 75% 以下が (111) 面から構成されるとは、全側面の 25% よりも高い比率で (111) 面以外の結晶学的な面が存在するということである。通常その面は (100) 面であるとして理解しうるが、それ以外の面、すなわち (110) 面や、より高指数の面である場合も含みうる。本発明においては全側面の 70% 以下が (111) 面から構成されていると効果が顕著である。

【0107】

全側面の 75% 以下が (111) 面から構成されているか否かは、その平板粒子のシャドーをかけたカーボンレプリカ法による電子顕微鏡写真から容易に判断しうる。通常側面の 75% 以上が (111) 面から構成されている場合、六角形平板粒子においては、(111) 主表面に直接連結する 6 つの側面はたがい違いに (111) 主表面に対して鋭角と、鈍角で接続する。一方、全側面の 75% 以下が (111) 面から構成されている場合、六角形平板粒子においては、(111) 主表面に直接連結する 6 つの側面は (111) 主表面に対してすべて鈍角で接続する。シャドーイングを 50℃ 以下の角度でかけることにより主表面に対する側面の鈍角と鋭角の判断ができる。好ましくは 30° 以下 10° 以上の角度でシャドーイングすることにより鈍角と鋭角の判断は容易となる。

【0108】

さらに、(111) 面と (100) 面の比率を求める方法として増感色素の吸着を用いた方法が有効である。日本化学会誌、1984、6 巻、ページ 942～947 に記載されている手法を用いて (111) 面と (100) 面の比率を定量的に求めることができる。該比率と前述した平板粒子の円相当径と厚みを用いて全側面における (111) 面の比率を計算して求めることができる。この場合、平板粒子は該円相当径と厚みを用いて円柱であると仮定する。この仮定によって総表面積に対する側面の比率を求めることができる。前述の増感色素の吸着を用いて求めた (100) 面の比率を上記の側面の比率で割った値に 100 をかけた値が全側面における (100) 面の比率である。100 からその値をひけば全側面における (111) 面の比率が求まることになる。本発明においては全側面

における (111) 面の比率が 65% 以下であると、さらに好ましい。

【0109】

ホスト平板粒子乳剤の全側面の 75% 以下を (111) 面にする手法について説明する。最も一般的には、ホスト平板粒子乳剤の側面の (111) 面の比率は平板粒子乳剤の調製時の pBr にて決定しうる。好ましくは最外層形成に要する銀量の 30% 以上の添加を側面の (111) 面の比率が減少、すなわち側面の (100) 面の比率が増加するような pBr に設定する。より好ましくは最外層形成に要する銀量の 50% 以上の添加を側面の (111) 面の比率が減少するような pBr に設定する。

【0110】

別の方法として全銀量が添加された後に、側面の (100) 面の比率が増加するような pBr に設定し、熟成をすることによって、その比率を増加させることも可能である。

【0111】

側面の (100) 面の比率が増加するような pBr とは、系の温度、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等によりその値は広範に変化しうる。通常は、好ましくは pBr 2.0 以上 5 以下である。さらに好ましくは pBr 2.5 以上 4.5 以下である。しかしながら、上述したようにこの pBr の値は例えばハロゲン化銀溶剤等の存在によって容易に変化しうる。本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第 3,271,157 号、同第 3,531,286 号、同第 3,574,628 号、特開昭 54-1019 号、同 54-158917 号等に記載された (a) 有機チオエーテル類、特開昭 53-82408 号、同 55-77737 号、同 55-2982 号等に記載された (b) チオ尿素誘導体、特開昭 53-144319 号に記載された (c) 酸素または硫黄原子と窒素原子とには含まれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭 54-100717 号に記載された (d) イミダゾール類、(e) 亜硫酸塩、(f) アンモニア、(g) チオシアネート等があげられる。

【0112】

特に好ましい溶剤としては、チオシアネート、アンモニアおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【0113】

平板粒子乳剤の側面の面指数を変化させる方法として欧州特許第 515894 A 1 号等を参考にすることができる。また米国特許第 5, 252, 453 号等に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を用いることもできる。有効な方法として米国特許第 4, 680, 254 号、同第 4, 680, 255 号、同第 4, 680, 256 号ならびに同第 4, 684, 607 号等に記載の面指数改質剤を用いることができる。通常の写真用分光増感色素も上記と同様な面指数の改質剤として用いることができる。

【0114】

ホスト平板粒子は転位線を持たないことが好ましい。以上に詳述した核形成、熟成、成長工程を組み合わせることで転位線を消失させることができる。

【0115】

エピタキシャル乳剤の調製に必要なエピタキシャル接合について詳述する。エピタキシャル沈着はホスト平板粒子の形成後すぐにおこなっても良いし、ホスト平板粒子の形成後、通常の脱塩を行った後に行っても良い。エピタキシャル沈着前に好ましくは P A G I 法に準じて測定された分子量分布において、分子量約 200 万以上の高分子量成分が 5 % 以上 30 % 以下、かつ分子量約 10 万以下の低分子量成分が 55 % 以下の範囲にあるゼラチンを含有していることが好ましい。特に好ましくは P A G I 法に準じて測定された分子量分布において、分子量約 200 万以上の高分子量成分が 5 % 以上 15 % 以下、かつ分子量約 10 万以下の低分子量成分が 50 % 以下の範囲にあるゼラチンを含有している。高分子量ゼラチンはエピタキシャル接合を行う時に全ゼラチン量の 10 質量% 以上、好ましくは 30 % 以上、より好ましくは 50 % 以上含有される。塗布前までにこのゼラチンを添加しても有効であるが効果は小さくなる。

【0116】

使用できるゼラチンは、下記の各種修飾処理を施されていても良い。例えば、アミノ基を修飾したフタル化ゼラチン、コハク化ゼラチン、トリメリットゼラチン、ピロメリットゼラチン、カルボキシル基を修飾したエステル化ゼラチン、アミド化ゼラチン、イミダゾール基を修飾したホルミル化ゼラチン、メチオニン基を減少させた酸化処理ゼラチンや増加させた還元処理ゼラチンなどが挙げられる。

【0117】

一方、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16. P30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0118】

エピタキシャル乳剤の調製のためにはpH、pAg、ゼラチン種と濃度、粘度を選択する。特にpHは重要であり、好ましくは4以上5.5以下である。特に好ましくは4.5以上5以下である。このpHに設定することによりエピタキシャル沈着を粒子間で均一におこなうことができ、本発明の効果が顕著になる。

【0119】

エピタキシャル接合の部位指示剤には増感色素を利用する。用いる色素の量や種類を選択することによって、エピタキシャルの沈着位置をコントロールすることができる。色素は、飽和被覆量の50%から90%を添加することが好ましい

。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、例えば、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、例えば、インドレニン核、ベンゾインドレニン核、インドール核、ベンゾオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンゾイミダゾール核、キノリン核が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0120】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同第2, 977, 229号、同第3, 397, 060号、同第3, 522, 052号、同第3, 527, 641号、同第3, 617, 293号、同第3, 628, 964号、同第3, 666, 480号、同第3, 672, 898号、同第3, 679, 428号、同第3, 703, 377号、同第3, 769, 301号、同第3, 814, 609号、同第3, 837, 862号、同第4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同第1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

【0121】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を同時または別個に添加してもよい。

【0122】

増感色素の吸着時にホスト平板粒子の最外層の極表面層の沃化銀含量を最外層

よりもさらに高くしておくこととエピタキシャル乳剤の調製に好ましい。増感色素の添加に先立って沃素イオンを添加することが行われる。本発明においては前述した AgI 微粒子乳剤を添加してホスト平板粒子の表面の沃化銀含量を高くすることが最も好ましく用いられる。これにより粒子間の沃化銀含量の分布が均一となり増感色素の吸着も均一になる。これにより本発明のエピタキシャル乳剤の調製が可能となる。これら沃素イオンもしくは沃化銀の添加量はホスト平板粒子の銀量で 1 モルに対して 1×10^{-4} から 1×10^{-2} モルの範囲が好ましく 1×10^{-3} から 5×10^{-3} モルの範囲が特に好ましい。

【0123】

エピタキシャル部の形成法はハロゲンイオンを含む溶液と AgNO₃ を含む溶液の同時添加でも別々の添加でも良く、ホスト平板粒子よりも粒径の小さな AgCl 微粒子、AgBr 微粒子、AgI 微粒子の添加、あるいはそれらの混晶粒子の添加等と適宜組み合わせて添加して形成しても良い。AgNO₃ 溶液を添加する場合は添加時間は 30 秒以上 10 分以内であることが好ましく、1 分以上 5 分以内が特に好ましい。本発明のエピタキシャル乳剤を形成するためには添加する硝酸銀溶液の濃度は 1.5 モル／リットル以下の濃度が好ましく特に 0.5 モル／リットル以下の濃度が好ましい。この時系中の攪拌は効率良く行う必要があり、系中の粘度は低い方が好ましい。

【0124】

エピタキシャル部の銀量はホスト平板粒子の銀量の 1 モル% 以上 10 モル% 以下であることが好ましく、2 モル% 以上 7 モル% 以下が更に好ましい。少なすぎるとエピタキシャル乳剤の調製ができないし、多すぎても不安定になる。

【0125】

エピタキシャル部の形成時の pBr は 3.5 以上が好ましく、特に 4.0 以上が好ましい。温度は 35℃ 以上 45℃ 以下で行うことが好ましい。このエピタキシャル部の形成時に 6 シアノ金属錯体がドーピングされているのが好ましい。

【0126】

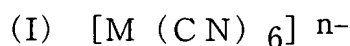
6 シアノ金属錯体のうち、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム又はクロムを含有するものが好ましい。金属錯体の添加量は、ハロ

ゲン化銀 1 モル当たり 10^{-9} 乃至 10^{-2} モルの範囲であることが好ましく、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-8} 乃至 10^{-4} モルの範囲であることがさらに好ましい。金属錯体は、水または有機溶媒に溶かして添加することができる。有機溶媒は水と混和性を有することが好ましい。有機溶媒の例には、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、及びアミド類が含まれる。

【0127】

金属錯体としては、下記式 (I) で表される 6 シアノ金属錯体が特に好ましい。6 シアノ金属錯体を使用した乳剤を用いることにより、高感度の感光材料が得られ、しかも感光材料を長期間保存したときでも被りの発生を抑制するという効果が得られる。

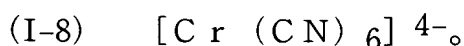
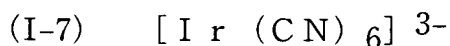
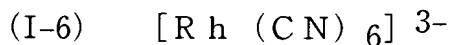
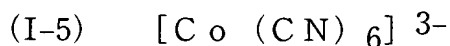
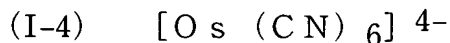
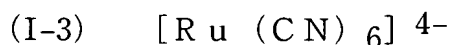
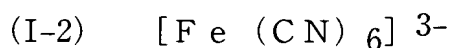
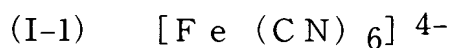
【0128】



(式中、M は鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウムまたはクロムであり、n は 3 または 4 である。)

【0129】

6 シアノ金属錯体の具体例を以下に示す。



【0130】

6 シアノ錯体の対カチオンは、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈殿操作に適合しているイオンを用いることが好ましい。対イオンの例には、アルカリ金属イオン (例、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、リチウムイオン)、アンモニウムイオンおよびアルキルアンモニウ

ムイオンが含まれる。

【0131】

乳剤はエピタキシャル沈着後に前述した増感色素および／または後述するかぶり防止剤および／または安定剤を添加することが好ましい。

【0132】

この後以降に pBr を下げることが好ましい。好ましいエピタキシャル乳剤においてはこの pBr の低下が可能となり、保存性、処理性において顕著な効果を発揮できるようになる。好ましくは 40℃での pBr を 3.5 以下に下げる。より好ましくは本発明の乳剤は 40℃での pBr が 3.0 以下であり、特に好ましくは 2.5 以下である。pBr の低下は KBr、NaBr 等の臭素イオンを添加することにより基本的に行われる。

エピタキシャル沈着後、通常は水洗を行う。

水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時の pH も目的に応じて選べるが 2～10 の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは 3～8 の範囲である。水洗時の pAg も目的に応じて選べるが 5～10 の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0133】

エピタキシャル沈着後に化学増感を行うことが好ましい。本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T. H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第 4 版、マクミラン社刊、1977 年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67～76 頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー、120 巻、1974 年 4 月、12008；リサーチ・ディスクロージャー、34 巻、

1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,857,711、同第3,901,714号、同第4,266,018号、および同第3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるように pAg 5~10、 pH 5~8および温度30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイドのような公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX_6 または R_2PdX_4 で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素または沃素原子を表わす。

【0134】

具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_6 または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0135】

硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同第4,266,018号および同第4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同第3,411,914号、同第3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。

【0136】

本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-4} ～ 1×10^{-7} モルであり、さらに好ましいのは 1×10^{-5} ～ 5×10^{-7} モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲はハロゲン化銀 1 モル当たり 1×10^{-3} から 5×10^{-7} モルである。チオシアン化合物あるいはセレノシアン化合物の好ましい範囲はハロゲン化銀 1 モル当たり 5×10^{-2} から 1×10^{-6} モルである。

【0137】

本発明において用いるハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-4} ～ 1×10^{-7} モルであり、さらに好ましいのは 1×10^{-5} ～ 5×10^{-7} モルである。

【0138】

本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレノ尿素類（例えば、N, N-ジメチルセレノ尿素、N, N-ジエチルセレノ尿素）、セレノケトン類、セレノアミド類のようなセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0139】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平 4-224595 号、同 4-271341 号、同 4-333043 号、同 5-303157 号、同 6-27573 号、同 6-175258 号、同 6-180478 号、同 6-208184 号、同 6-208186 号、同 6-317867 号、同 7-140579 号、同 7-301879 号、同 7-301880 号などに記載されている不安定テルル化合物を用いることができる。

【0140】

具体的には、ホスフィンテルリド類（例えば、ノルマルブチル-ジイソプロピルホスフィンテルリド、トリイソブチルホスフィンテルリド、トリノルマルブトキシホスフィンテルリド、トリイソプロピルホスフィンテルリド）、ジアシル

(ジ) テルリド類 (例えば、ビス (ジフェニルカルバモイル) ジテルリド、ビス (N-フェニル-N-メチルカルバモイル) ジテルリド、ビス (N-フェニル-N-メチルカルバモイル) テルリド、ビス (N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル) テルリド、ビス (エトキシカルボニル) テルリド)、テルロ尿素類 (例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素)、テルロアミド類、テルロエステル類などを用いればよい。好ましくはホスフィンテルリド類、ジアシル (ジ) テルリド類である。

【0141】

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えば、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類 (特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール)、メルカプトピリミジン類、メルカプトトリアジン類、例えば、オキサドリンチオンのようなチオケト化合物、アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類 (特に4-ヒドロキシ置換 (1, 3, 3a, 7) テトラアザインデン類)、ペンタアザインデン類のようなかぶり防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第3,954,474号、同第3,982,947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、エピタキシャル形成時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するな

ど多目的に用いることができる。

【0142】

本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、エピタキシャル形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーピングする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーピングする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみにドーピングする方法も選べる。例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば、 CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_3IrCl_6 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ があげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0143】

金属化合物は水またはメタノール、アセトンのような適当な有機溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例えば、 HCl 、 HBr ）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr ）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば、 AgNO_3 ）あるいはハロゲン化アルカリ水溶液（例えば、 NaCl 、 KBr 、 KI ）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続し

て添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0144】

本発明のハロゲン化銀写真乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。

ここで、還元増感とは、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれる pAg 1～7の低 pAg の雰囲気で成長あるいは熟成させる方法、高 pH 熟成と呼ばれる pH 8～11の高 pH の雰囲気で成長あるいは熟成させる方法のいずれを選ぶこともできる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0145】

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

還元増感剤としては、例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物が公知である。本発明において用いる還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤としては塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ～ 10^{-3} モルの範囲が適当である。

【0146】

還元増感剤は、例えば、水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方法が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0147】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に

対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、例えば、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のような水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のような水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、例えば、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩がある。

【0148】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0149】

本発明において用いる好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0150】

本発明で得られるハロゲン化銀乳剤を用いて製造される感光材料は、支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層を各々少なくとも

1 層設けられており、青感色性層、緑感色性層及び赤感色性層のうち、少なくとも 1 つが、感度の互いに異なる 2 層以上から構成されていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感色性層を少なくとも 1 つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

【0 1 5 1】

上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各層の中間層等の非感光性層を設けてもよい。

該中間層には、特開昭 6 1 - 4 3 7 4 8 号、同 5 9 - 1 1 3 4 3 8 号、同 5 9 - 1 1 3 4 4 0 号、同 6 1 - 2 0 0 3 7 号、同 6 1 - 2 0 0 3 8 号に記載されるようなカプラー、D I R 化合物が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0 1 5 2】

各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第 1, 1 2 1, 4 7 0 号あるいは英国特許第 9 2 3, 0 4 5 号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の 2 層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭 5 7 - 1 1 2 7 5 1 号、同 6 2 - 2 0 0 3 5 0 号、同 6 2 - 2 0 6 5 4 1 号、同 6 2 - 2 0 6 5 4 3 号に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0 1 5 3】

具体例として支持体から最も遠い側から、例えば低感度青感光性層（B L）／高感度青感光性層（B H）／高感度緑感光性層（G H）／低感度緑感光性層（G

L) / 高感度赤感光性層 (RH) / 低感度赤感光性層 (RL) の順、または BH / BL / GL / GH / RH / RL の順、または BH / BL / GH / GL / RL / RH の順等に設置することができる。

【0154】

また特公昭 55-34932 号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GH / RH / GL / RL の順に配列することもできる。

【0155】

また特開昭 56-25738 号、同 62-63936 号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GL / RL / GH / RH の順に設置することもできる。

【0156】

また特公昭 49-15495 号に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる 3 層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる 3 層から構成される場合でも、特開昭 59-202464 号に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層 / 高感度乳剤層 / 低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0157】

その他、高感度乳剤層 / 低感度乳剤層 / 中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層 / 中感度乳剤層 / 高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。

【0158】

また、4 層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成、配列を選択することができる。

【0159】

本発明に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【0160】

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ・ディスクロージャー I t e m 17643 (1978年12月)、同 I t e m 18716 (1979年11月) および同 I t e m 308119 (1989年12月) に記載されており、その該当個所を後掲の表にまとめて示した。

【0161】

添加剤種類	RD17643	RD18716	RD308119
1 化学増感剤	23頁	648 頁右欄	996 頁
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648 頁右欄～ 649 頁右欄	996 右～998右
4 増 白 剤	24頁	647 頁右欄	998 右
5 かぶり防止剤、 および安定剤	24～25頁	649 頁右欄	998 右～1000右
6 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649 頁右欄～ 650 頁左欄	1003左～1003右
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650 左～右欄	1002右
8 色素画像安定剤	25頁		1002右
9 硬 膜 剤	26頁	651 頁左欄	1004右～1005左
10 バインダー	26頁	同 上	1003右～1004右
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650 頁右欄	1006左～1006右
12 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同 上	1005左～1006左
13 スタチック 防 止 剤	27頁	同 上	1006右～1007左
14 マット剤			1008左～1009左。

【0162】

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許 4, 411, 987 号や同第 4, 435, 503 号に記載されたホルムアルデ

ヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

【0163】

カラー感光材料の場合には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、VII-C～G、および同No. 307105、VII-C～Gに記載された特許に記載されている。

【0164】

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同第4,022,620号、同第4,326,024号、同第4,401,752号、同第4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許第1,425,020号、同第1,476,760号、米国特許第3,973,968号、同第4,314,023号、同第4,511,649号、欧州特許第249,473A号、等に記載のものが好ましい。

【0165】

マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220（1984年6月）、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230（1984年6月）、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4,500,630号、同第4,540,654号、同第4,556,630号、国際公開WO88/04795号に記載のものが特に好ましい。

【0166】

シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号、同第4,296,200号、同第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号、同第3,772,002号、同第3,758,308号、同第4,334,011号、同第4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号、欧州

特許第 1 2 1, 3 6 5 A 号、同第 2 4 9, 4 5 3 A 号、米国特許第 3, 4 4 6, 6 2 2 号、同第 4, 3 3 3, 9 9 9 号、同第 4, 7 7 5, 6 1 6 号、同第 4, 4 5 1, 5 5 9 号、同第 4, 4 2 7, 7 6 7 号、同第 4, 6 9 0, 8 8 9 号、同第 4, 2 5 4, 2 1 2 号、同第 4, 2 9 6, 1 9 9 号、特開昭 6 1 - 4 2 6 5 8 号等に記載のものが好ましい。

【0 1 6 7】

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第 3, 4 5 1, 8 2 0 号、同第 4, 0 8 0, 2 1 1 号、同第 4, 3 6 7, 2 8 2 号、同第 4, 4 0 9, 3 2 0 号、同第 4, 5 7 6, 9 1 0 号、英国特許第 2, 1 0 2, 1 3 7 号、欧州特許第 3 4 1, 1 8 8 A 号に記載されている。

【0 1 6 8】

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第 4, 3 6 6, 2 3 7 号、英国特許第 2, 1 2 5, 5 7 0 号、欧州特許第 9 6, 5 7 0 号、西独特許（公開）第 3, 2 3 4, 5 3 3 号に記載のものが好ましい。

【0 1 6 9】

発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャー No. 1 7 6 4 3 の VII - G 項、同 No. 3 0 7 1 0 5 の VII - G 項、米国特許第 4, 1 6 3, 6 7 0 号、特公昭 5 7 - 3 9 4 1 3 号、米国特許第 4, 0 0 4, 9 2 9 号、同第 4, 1 3 8, 2 5 8 号、英国特許第 1, 1 4 6, 3 6 8 号に記載のものが好ましい。また、米国特許第 4, 7 7 4, 1 8 1 号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第 4, 7 7 7, 1 2 0 号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0 1 7 0】

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出する DIR カプラーは、前述の RD 1 7 6 4 3、VII - F 項及び同 No. 3 0 7 1 0 5、VII - F 項に記載された特許、特開昭 5 7 - 1 5 1 9 4 4 号、同 5 7 - 1 5 4 2 3 4 号、同 6 0 - 1 8 4 2 4 8 号、

同 63-37346 号、同 63-37350 号、米国特許第 4, 248, 962 号、同第 4, 782, 012 号に記載されたものが好ましい。

【0171】

現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第 2, 097, 140 号、同第 2, 131, 188 号、特開昭 59-157638 号、同 59-170840 号に記載のものが好ましい。また、特開昭 60-107029 号、同 60-252340 号、特開平 1-44940 号、同 1-45687 号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0172】

その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第 4, 130, 427 号等に記載の競争カプラー、米国特許第 4, 283, 472 号、同第 4, 338, 393 号、同第 4, 310, 618 号等に記載の多当量カプラー、特開昭 60-185950 号、特開昭 62-24252 号等に記載の DIR レドックス化合物放出カプラー、DIR カプラー放出カプラー、DIR カプラー放出レドックス化合物もしくは DIR レドックス放出レドックス化合物、欧州特許第 173, 302 A 号、同第 313, 308 A 号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、RD. No. 11449、同 24241、特開昭 61-201247 号等に記載の漂白促進剤放出カプラー、米国特許第 4, 555, 477 号等に記載のリガンド放出カプラー、特開昭 63-75747 号に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第 4, 774, 181 号に記載の蛍光色素を放出するカプラーが挙げられる。

【0173】

使用するカプラーは、種々の公知の分散方法により感光材料に導入できる。

水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は、例えば、米国特許第 2, 322, 027 号に記載されている。

【0174】

水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が 175℃ 以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジシクロ

ヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)フタレート、ビス(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレート);リン酸またはホスホン酸のエステル類(例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネート);安息香酸エステル類(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート);アミド類(例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドン);アルコール類またはフェノール類(例えば、イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノール);脂肪族カルボン酸エステル類(例えば、ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート);アニリン誘導体(例えば、N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン);炭化水素類(例えば、パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン)を例示することができる。また補助溶剤としては、例えば、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上かつ約160℃以下の有機溶剤が使用でき、典型例としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

【0175】

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用ラテックスの具体例は、例えば、米国特許第4,199,363号、西独特許出願(OLS)第2,541,274号および、同第2,541,230号に記載されている。

【0176】

本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941号に記載の、

例えば、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル-p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3, 5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾールのような各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。

【0177】

本発明は種々の感光材料に適用することができるが、種々のカラー感光材料に適用する場合が好ましい。例えば、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーを代表例として挙げることができる。本発明は、カラーデュープ用フィルムにも特に好ましく使用できる。

【0178】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

【0179】

感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ が30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。ここでの膜厚は、 25°C 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味する。また、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は当該技術分野において公知の手法に従って測定することができ、例えばエー・グリーン(A. Green)らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng.)、19巻、2号、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。なお、 $T_{1/2}$ は発色現像液で 30°C 、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の $1/2$ に到達するまでの時間と定義する。

【0180】

膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あ

るいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。

【0181】

本発明に従った感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、例えば、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は $150 \sim 500\%$ が好ましい。

【0182】

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述の RD. No. 17643 の 28 ～ 29 頁、同 No. 18716 の 651 頁左欄～右欄、および同 No. 307105 の 880 ～ 881 頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0183】

感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては 3-メチル-4-アミノ-N, Nジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- β -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- β -メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- β -メトキシエチルアニリン、及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは *p*-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- β -ヒドロキシエチルアニリンの硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ 2 種以上併用することもできる。

【0184】

発色現像液は、例えば、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のような pH 緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはかぶり防

止剤を含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N, N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤；エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤；ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤；色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬；粘性付与剤；アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤を用いることができる。キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリル三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N, N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(o-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げることができる。

【0185】

また、反転処理を実施する場合は、通常黒白現像を行ってから発色現像する。この黒白現像液には、例えば、ハイドロキノンのようなジヒドロキシベンゼン類、例えば、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような3-ピラゾリドン類、または例えば、N-メチル-p-アミノフェノールのようなアミノフェノール類の公知の黒白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。これらの発色現像液及び黒白現像液のpHは、9～12であることが一般的である。また、これらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル（以下、リットルを「L」とも表記する。）以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ミリリットル（以下、ミリリットルを「mL」とも表記する。）以下にすることもできる。補充量を低減する場合には、処理液の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

【0186】

処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わすことができる。即ち、

開口率 = [処理液と空気との接触面積 (cm²)] ÷ [処理液の容量 (cm³)]。

【0187】

上記の開口率は 0.1 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.001 ~ 0.05 である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に、例えば浮き蓋のような遮蔽物を設ける方法に加えて、特開平 1-82033 号に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭 63-216050 号に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率を低減させることは、発色現像及び黑白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化の全ての工程において適用することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより、補充量を低減することもできる。

【0188】

発色現像処理の時間は通常 2 ~ 5 分の間で設定されるが、高温高 pH とし、かつ発色現像主薬を高濃度を使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

【0189】

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に行なわれてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後に漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに、二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後に漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば、鉄 (III) のような多価金属の化合物、過酸類（特に、過硫酸ソーダは映画用カラーネガフィルムに適する）、キノン類、ニトロ化合物が用いられる。代表的漂白剤としては、鉄 (III) の有機錯塩、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸のようなアミノポリカルボン酸類との錯塩、または、例えば、クエン

酸、酒石酸、リンゴ酸との錯塩を用いることができる。これらのうち、エチレンジアミン四酢酸鉄 (III) 錯塩、及び 1, 3-ジアミノプロパン四酢酸鉄 (III) 錯塩をはじめとするアミノポリカルボン酸鉄 (III) 錯塩は、迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらに、アミノポリカルボン酸鉄 (III) 錯塩は、漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄 (III) 錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液の pH は通常 4.0 ~ 8 であるが、処理の迅速化のためにさらに低い pH で処理することもできる。

【0190】

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：例えば、米国特許第 3, 893, 858 号、西独特許第 1, 290, 812 号、同第 2, 059, 988 号、特開昭 53-32736 号、同 53-57831 号、同 53-37418 号、同 53-72623 号、同 53-95630 号、同 53-95631 号、同 53-104232 号、同 53-124424 号、同 53-141623 号、同 53-18426 号、リサーチ・ディスクロージャー No. 17129 号 (1978 年 7 月) に記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭 51-140129 号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭 45-8506 号、特開昭 52-20832 号、同 53-32735 号、米国特許第 3, 706, 561 号に記載のチオ尿素誘導体、西独特許第 1, 127, 715 号、特開昭 58-16235 号に記載の沃化物塩；西独特許第 966, 410 号、同第 2, 748, 430 号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭 45-8836 号に記載のポリアミン化合物；その他特開昭 49-40943 号、同 49-59644 号、同 53-94927 号、同 54-35727 号、同 55-26506 号、同 58-163940 号に記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでも、メルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第 3, 893, 858 号、西独特許第 1, 290, 812 号、特開昭 53-95630 号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第 4, 552, 884 号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着

するときに、これらの漂白促進剤は特に有効である。

【0191】

漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数 (pK_a) が 2 ~ 5 である化合物で、具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸を挙げることができる。

【0192】

定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としては、例えば、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩を挙げることができる。このなかではチオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩と、例えば、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素的併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第 294,769A 号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には、液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

【0193】

本発明において、定着液または漂白定着液には、 pH 調整のために pK_a が 6.0 ~ 9.0 の化合物、好ましくはイミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を 0.1 ~ 10 モル/L 添加することが好ましい。

【0194】

脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は 1 分 ~ 3 分、更に好ましくは 1 分 ~ 2 分である。また、処理温度は 25℃ ~ 50℃、好ましくは 35℃ ~ 45℃ である。好ましい温度範囲においては脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

【0195】

脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭 62-183460 号に記載の感光材料の

乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号に回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法が挙げられる。更には、液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法や、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は、乳剤膜中への漂白剤および、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり、漂白促進剤により定着阻害作用を解消させることができる。

【0196】

本発明の感光材料の現像に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は、各工程における処理時間の短縮や処理液補充量の低減に特に有効である。

【0197】

本発明に従ったハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えば、カップラーのような使用素材による）、用途、更には、例えば、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流のような補充方式、その他種々の条件に応じて広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で求めることができる。

【0198】

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タ

ンク内における水の滞留時間の増加によりバクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着するというような問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理においては、このような問題の解決策として、特開昭 6 2 - 2 8 8 8 3 8 号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭 5 7 - 8 5 4 2 号に記載の、例えば、イソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウムのような塩素系殺菌剤、その他、例えば、ベンゾトリアゾールのような、堀口博著「防菌防黴剤の化学」（1 9 8 6 年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1 9 8 2 年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1 9 8 6 年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0 1 9 9】

本発明に従った感光材料の処理における水洗水の pH は、4 ～ 9、好ましくは 5 ～ 8 である。水洗水温および水洗時間も、例えば感光材料の特性、用途に応じて種々設定し得るが、一般には、1 5 ～ 4 5 ℃で 2 0 秒～1 0 分、好ましくは 2 5 ～ 4 0 ℃で 3 0 秒～5 分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代えて、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭 5 7 - 8 5 4 3 号、同 5 8 - 1 4 8 3 4 号、同 6 0 - 2 2 0 3 4 5 号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0 2 0 0】

また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もある。その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、例えば、ホルマリンやグルタルアルデヒドのようなアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸酸付加物を挙げることができる。この安定浴にも、各種キレート剤や防黴剤を加えることができる。

【0 2 0 1】

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程のような他の工程において再利用することもできる。

例えば自動現像機を用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化

する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0202】

本発明に従ったハロゲン化銀カラー写真感光材料には、処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵させても良い。内蔵させるためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば、米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、例えば、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャーNo.14,850及び同No.15,159に記載のシッフ塩基型化合物、同No.13,924に記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号に記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号に記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0203】

本発明に従ったハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は、例えば、特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号に記載されている。

【0204】

本発明における各種処理液は、10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0205】

また、本発明に従ったハロゲン化銀感光材料は、米国特許第4,500,626号、特開昭60-133449号、同59-218443号、同61-238056号、欧州特許第210,660A2号などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

【0206】

また、本発明に従ったハロゲン化銀カラー写真感光材料は、特公平2-32615号、実公平3-39784号などに記載されているレンズ付きフィルムユニットに適用した場合に、より効果を発現しやすく有効である。

【0207】

以下に実施例をもって本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0208】

(実施例-1)

本発明の乳剤製造方法について詳しく説明する。

(乳剤 a の調製)

KBr 0.9 g、平均分子量 15000 の低分子量酸化処理ゼラチン 1.7 g を含む水溶液 1192 mL を 35℃ に保ち激しく攪拌した。AgNO₃ (0.1 g) 水溶液 25.4 mL と KBr (0.24 g) と平均分子量 15000 の低分子量酸化処理ゼラチンを含む水溶液 45.1 cc をダブルジェットで 49 秒間に渡り添加した。熟成終了後、フタル化ゼラチン 30.1 g を添加した。

次に、第 1 成長として AgNO₃ (10.67 g) 水溶液 700.7 mL と KBr、KI と分子量 15000 の低分子量酸化処理ゼラチンを含む水溶液を、密閉型攪拌槽の槽壁を貫通する回転軸をもたず、磁気カップリングで連結される攪拌羽根を逆向きに回転する混合器と、連続的に熟成が行えるよう温度調節機能を備えた配管で構成される図 5 に示した装置に添加して調製した沃臭化銀微粒子（微粒子の数平均円相当径 0.025 μ m、円相当径の変動係数は 11%、双晶粒子数比率は 1%）を連続的に反応容器に添加した。該微粒子の調製は該装置中の混合器において調製した微粒子を、該装置中の温度調節制御された配管中で熟成することにより行われ、熟成前の微粒子は数平均円相当径は 0.011 μ m、円相当径の変動係数は 35%、双晶粒子数比率は 1% であり、熟成は 50℃ において 5 分間なされた。この間、反応容器中の pBr は 2.7 に保った。その後、液容量が 600 mL となるようにかい出しを行った。次に、第 2 成長として AgNO₃ 水溶液 (39.8 g) 1179.4 mL と KBr、KI と分子量 15000 の低分子量酸化処理ゼラチンを含む水溶液を第 1 成長同様の微粒子調製装置に添加して調製した沃臭化銀微粒子（微粒子の数平均円相当径 0.027 μ m、円相当径の変動係数は 11%、双晶粒子数比率は 1%）を連続的に反応容器に添加した。この時、該微粒子の調製において、熟成前の微粒子は数平均円相当径 0.012 μ m

、円相当径の変動係数 36%、双晶比率 1%であり、熟成は 50℃で 5 分間なされた。この間、反応容器中の pBr は 2.7 に保った。この後、特開 2001-235821 号公報に記載の方法によりエピタキシャル部を形成した。その際、増感色素 I、II、III をエピタキシャル部形成前に添加した。エピタキシャル形成時にヘキサシアノルテニウム酸 (II) カリウムを添加し化学増感後の 1/100 感度が最大となるように添加した。

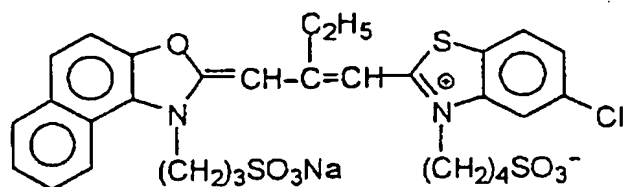
その後、通常のプロキュレーション方で水洗を行なった。その後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N, N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。

このようにして調製した本乳剤 a は円相当径の変動係数が 25%であり、数平均円相当径 $5.64 \mu m$ 、数平均厚み $0.043 \mu m$ の平板粒子であった。また、全投影面積の 90%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が 1.5 以下である六角形平板粒子であり、6 つの頂点部全てにエピタキシャル接合を有していた。低温での透過電子顕微鏡観察の結果、全投影面積の 90%以上の粒子がエピタキシャル部以外の主平面部には転位線を持たず、かつエピタキシャル部に網目状の転位線を有していた。エピタキシャル部は銀換算で 9.1%であり組成は $AgBr (52) Cl (40) I (8)$ である。また全投影面積の 90%以上が平均塩化銀含有率および平均沃化銀含有率に対して 30%以内の範囲に入っていた。

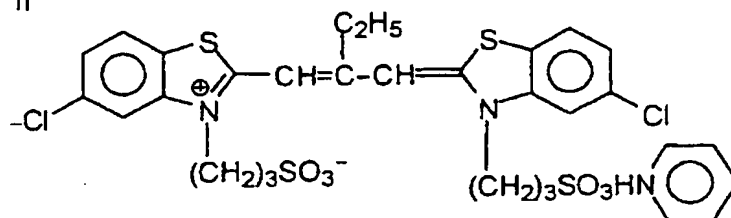
【0209】

【化1】

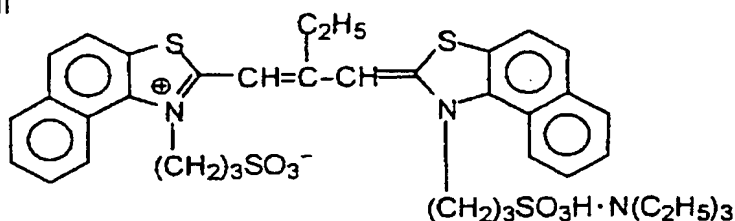
増感色素 I



増感色素 II



増感色素 III



【0210】

(乳剤bの調製)

KBr 0.9 g、平均分子量15000の低分子量酸化処理ゼラチン1.7 gを含む水溶液1192 mLを35℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃ (0.1 g) 水溶液25.4 mLとKBr (0.24 g) と平均分子量15000の低分子量酸化処理ゼラチンを含む水溶液45.1 c cをダブルジェットで49秒間に渡り添加した。熟成終了後、フタル化ゼラチン30.1 gを添加した。

次に、第1成長としてAgNO₃ (10.67 g) 水溶液700.7 mLとKBr、KIと分子量15000の低分子量酸化処理ゼラチンを含む水溶液を、密閉型攪拌槽の槽壁を貫通する回転軸をもたず、磁気カップリングで連結される攪拌羽根を逆向きに回転する混合器と、連続的に熟成が行えるよう温度調節機能を備えた配管で構成される装置に添加して調製した沃臭化銀微粒子（微粒子の数平均円相当径0.025 μm、円相当径の変動係数は11%、双晶粒子数比率は1%

)を連続的に反応容器に添加した。該微粒子の調製は該装置中の混合器において調製した微粒子を装置中の温度調節制御された配管中で熟成することにより行われ、熟成前の微粒子は数平均円相当径は $0.011\mu\text{m}$ 、円相当径の変動係数は35%、双晶粒子数比率は1%であり、熟成は 50°C において5分間なされた。この間、反応容器中のpBrは2.7に保った。次に、第2成長として AgNO_3 水溶液(209.2g)1525.3mlとKBr、KIと分子量15000の低分子量酸化処理ゼラチンを含む水溶液を第1成長同様の微粒子調製装置に添加して調製した沃臭化銀微粒子(微粒子の数平均円相当径 $0.027\mu\text{m}$ 、円相当径の変動係数は11%、双晶粒子数比率は2%)を反応容器に添加した。この時、該微粒子の調製において、熟成前の微粒子は数平均円相当径 $0.013\mu\text{m}$ 、円相当径の変動係数35%、双晶比率2%であり、熟成は 50°C で5分間なされた。この間、反応容器中のpBrは2.7に保った。この第2成長と並行して限外濾過を行った。限外濾過装置の限外濾過モジュールは、ポール製平膜セントラメイトのノバシリーズ(分画分子量:30000)を用いた。このとき、還流流量は 1l/min であり、供給圧力は 0.09MPa 、還流圧力は 0.05MPa および透過圧力は 0MPa であった。第2成長終了時で、液容量が 3000ml となった。この後、特開2001-235821に記載の方法によりエピタキシャル部を形成した。その際、増感色素I、II、IIIをエピタキシャル部形成前に添加した。エピタキシャル形成時にヘキサシアノルテニウム酸(II)カリウムを添加し化学増感後の1/100感度が最大となるように添加した。その後、乳剤aの場合と同様にして、水洗、化学増感を行った。

このようにして調製した本乳剤bは円相当径の変動係数が24%であり、数平均円相当径 $5.57\mu\text{m}$ 、数平均厚み $0.044\mu\text{m}$ の平板粒子であった。

【0211】

(乳剤cの調製)

乳剤aの調製において、第2成長を以下のように変更した以外はほぼ同様にして乳剤cを調製した。

第2成長として AgNO_3 水溶液(39.8g)1179.4mlと、KBr、KIと分子量15000の低分子量酸化処理ゼラチンを含む水溶液を図2に示した密閉型攪拌槽の槽壁を貫通する回転軸をもたず、磁気カップリングで連結され

る攪拌羽根を逆向きに回転する混合器に添加して調製した沃臭化銀微粒子（微粒子の数平均円相当径は $0.013\ \mu\text{m}$ 、円相当径の変動係数は 35% 、双晶粒子数比率は 2% ）を反応容器に添加した。この間、 pBr は 2.7 に保った。以下、乳剤 a と同様にして乳剤調製を行った。このようにして調製した本乳剤 c は円相当径の変動係数が 26% であり、数平均円相当径 $4.73\ \mu\text{m}$ 、数平均厚み $0.061\ \mu\text{m}$ の平板粒子であった。

【0212】

（乳剤 d の調製）

乳剤 a の調製において、第 2 成長を以下のように変更した以外はほぼ同様にして乳剤 d を調製した。

第 2 成長として、以下のように調製した成長用微粒子 f 1 を添加して 75°C にて該微粒子が溶解するまで熟成した。この間反応容器中の pBr を 2.7 に保った。以下乳剤 a と同様にして乳剤調製を行った。

成長用微粒子 f 1 は、特公昭 55-10545 に記載の反応器を用いて、 $\text{KBr } 0.2\ \text{g}$ 、平均分子量 15000 の低分子量酸化処理ゼラチン $90\ \text{g}$ を含む水溶液 $1200\ \text{ml}$ を 20°C に保ち、攪拌しながら AgNO_3 ($288\ \text{g}$) 水溶液 $960\ \text{cc}$ と KBr および KI を含む水溶液とを pBr を 2.55 に維持しながらコントロールダブルジェット法にて 12 分間かけて添加する事により調製した微粒子 f 0（数平均円相当径 $32\ \text{nm}$ 、変動係数 18% ）を 5°C にて 5 日間熟成させることにより得た。微粒子 f 1 は、数平均円相当径 $36\ \text{nm}$ 、変動係数 11% であった。

このようにして調製した本乳剤 d は円相当径の変動係数が 26% であり、数平均円相当径 $5.67\ \mu\text{m}$ 、数平均厚み $0.043\ \mu\text{m}$ の平板粒子であった。

【0213】

（乳剤 e の調製）

乳剤 d の調製において、第 2 成長を以下のように変更した以外はほぼ同様にして乳剤 e を調製した。

第 2 成長として、以下のように調製した成長用微粒子 f 2 を添加して 75°C にて該微粒子が溶解するまで熟成した。この間反応容器中の pBr を 2.7 に保った。以下乳剤 a と同様にして乳剤調製を行った。

成長用微粒子 f 2 は、特公昭 55-10545 に記載の反応器を用いて、KBr 0.2 g、平均分子量 15000 の低分子量酸化処理ゼラチン 90 g を含む水溶液 1200 cc を 20℃ に保ち、攪拌しながら AgNO₃ (288 g) 水溶液 960 ml と KBr および KI を含む水溶液とを pBr を 2.55 に維持しながらコントロールダブルジェット法にて 36 分間かけて添加する事により調製した微粒子 f 2 は、数平均円相当径 36 nm、変動係数 17% であった。

このようにして調製した本乳剤 e は円相当径の変動係数が 26% であり、数平均円相当径 5.50 μ m、数平均厚み 0.044 μ m の平板粒子であった。また、乳剤 e 中には成長用に用いた微粒子が溶解できずに一部残存していた。

乳剤 a、b、c、d、e の特性値を表-1 に示す。表-1 の結果から明らかなように本発明の製造方法により、微粒子残存なく、より薄平板化した大サイズ平板粒子を効率的に調製することが可能となった。

【0214】

【表 1】

表-1

乳剤名	限外濾過使用の有無	数平均円相当径 (μ m)	数平均厚み (μ m)	全粒子の円相当径の変動係数 (%)	銀量	微粒子残存	
a	無	5.64	0.043	25	100	無	本発明
b	有	5.57	0.044	24	414	無	本発明
c	無	4.73	0.061	26	100	無	比較例
d	無	5.67	0.043	26	284	無	本発明
e	無	5.50	0.044	26	284	有	比較例

・単位体積当りに含まれる銀の量は、乳剤 a を 100 として相対的に表している。

【0215】

下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体にて下記表-2 に示すような塗布条件で上記の化学増感を施した乳剤 a~e を保護層を設けて塗布し、試料 No. 801、802、803、804、805 を作成した。

【0216】

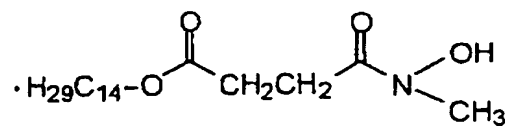
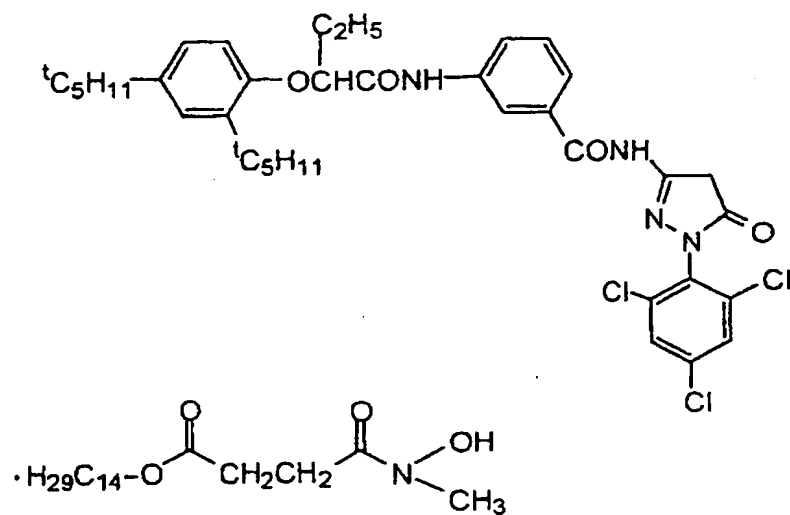
【表 2】

(1) 乳剤層

・ 乳剤…各種の乳剤

(銀 2.1×10^{-2} モル/ m^2)

・ カプラー (1.5×10^{-3} モル/ m^2)



(1.1×10^{-4} モル/ m^2)

・ トリクレシルフォスフェート ($1.10\text{g}/\text{m}^2$)

・ ゼラチン ($2.30\text{g}/\text{m}^2$)

(2) 保護層

・ 2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-*s*-

トリアジンナトリウム塩 ($0.08\text{g}/\text{m}^2$)

・ ゼラチン ($1.80\text{g}/\text{m}^2$)

【0217】

これらの試料を富士フィルム（株）製ゼラチンフィルターSC-50と連続ウェッジを通して1/100秒間露光した。

富士写真フィルム（株）製ネガプロセサーFP-350を用い、以下に記載の

方法で（液の累積補充量がその母液タンク容量の3倍になるまで）処理した。

【0218】

（処理方法）

工 程	処理時間	処理温度	補充量*
発色現象	3分15秒	38℃	45mL
漂 白	1分00秒	38℃	20mL
漂白液オーバーフローは漂白定着 タンクに全量流入			
漂白定着	3分15秒	38℃	30mL
水洗（1）	40秒	35℃	（2）から（1）への向流配管方式
水洗（2）	1分00秒	35℃	30mL
安 定	40秒	38℃	20mL
乾 燥	1分15秒	55℃	

*補充量は35mm幅1.1m長さ当たり（24Ex. 1本相当）。

【0219】

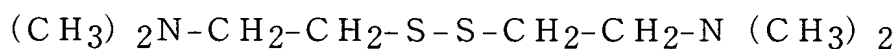
次に、処理液の組成を記す。

（発色現象液）	タンク液（g）	補充液（g）
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	2.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
ヨウ化カリウム	1.5mg	—
ヒドロキシアミン硫酸塩	2.4	2.8
4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ] -2-メチルアニリン硫酸塩	4.5	5.5
水を加えて	1.0L	1.0L
pH（水酸化カリウムと硫酸にて調整）	10.05	10.10。

【0220】

(漂白液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0
臭化アンモニウム	100.0
硝酸アンモニウム	10.0
漂白促進剤	0.005モル



・ 2HCl

アンモニア水 (27%)	15.0 mL
水を加えて	1.0 L
pH (アンモニア水と硝酸にて調整)	6.3。

【0221】

(漂白定着液) タンク液 (g) 補充液 (g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	50.0	—
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	12.0	20.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g/L)	240.0 mL	400.0 mL
アンモニア水 (27%)	6.0 mL	—
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (アンモニア水と酢酸にて調整)	7.2	7.3。

【0222】

(水洗液) タンク液、補充液共通

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B) と、OH型アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg

／Lと硫酸ナトリウム 0.15 g／Lを添加した。この液の pH は 6.5～7.5 の範囲にあった。

【0223】

(安定液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度 10)	0.2
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1, 2, 4-トリアゾール	1.3
1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ピペラジン	0.75
水を加えて	1.0 L
pH	8.5。

【0224】

処理済みの試料を緑色フィルターで濃度測定した。以上により得られた、かぶりプラス 0.2 の濃度での感度値、かぶり値を表-3 に示す。

【0225】

【表 3】

表-3

試料 No	乳剤名	かぶり	感度	
801	a	0.22	130	本発明
802	b	0.22	129	本発明
803	c	0.24	100	比較例
804	d	0.22	130	本発明
805	e	0.23	124	比較例

・感度は試料 No 803 を 100 として相対的に表している。

【0226】

表-3 の結果から明らかなように、本発明の製造方法により高感度な乳剤が得られた。

【0227】

(実施例－２)

多層カラー写真感光材料において、本発明の製造方法で製造された乳剤の効果を示す。ハロゲン化銀乳剤Em-A～Pの特性を（表－４）に示す。

【 0 2 2 8 】

【表 4】

表 4 (ハロゲン化銀乳剤 Em-A ~ P の粒子特性)

乳剤 No.	使用層	粒子形状	平均球相当径 (μm)	平均投影面積径(μm) 変動係数(%)	平均厚み(μm) 変動係数(%)	平均アス ペクト比
Em-A	高感度青感性層	(111)主表面平板粒子	1.6	5.2 26	0.101 29	51
Em-B	低感度青感性層	"	0.9	2.3 19	0.092 23	25
Em-C	"	"	0.5	0.9 18	0.103 19	8.7
Em-D	"	(100)主表面立方体粒子	0.2	0.2 7	0.2 7	1
Em-E	赤感性層に重層効果を与える層	(111)主表面平板粒子	1.1	3.0 18	0.099 16	30
Em-F	高感度緑感性層	"	1.2	6.0 18	0.032 16	188
Em-G	中感度緑感性層	"	0.9	3.8 23	0.034 17	112
Em-H	低中感度緑感性層	"	0.6	1.8 20	0.044 13	41
Em-I	低感度緑感性層	"	0.5	1.2 21	0.058 13	21
Em-J	"	"	0.4	1.0 17	0.043 12	23
Em-K	高感度赤感性層	"	1.2	5.4 18	0.040 15	135
Em-L	中感度赤感性層	"	0.9	3.6 23	0.038 16	95
Em-M	低中感度赤感性層	"	0.6	1.5 20	0.064 12	23
Em-N	低感度赤感性層	"	0.4	0.9 17	0.053 11	17
Em-O	"	"	0.3	0.7 18	0.037 10	19

【0229】

【表 5】

表 4 の 続 き ①

乳剤 No.	平均粒子が全投影面 積に占める割合 (%)	全投影面積の 70% 以上を占める粒子の特徴	粒子の構造の銀量比率(%)とハロゲン組成(粒子の中心から記載) ()内はエピタキシャル接合部
Em-A	97	フリンジ部高密度転位線を有する	(1%)AgBr/(10%)AgBr ₉₀ I ₁₀ /(60%)AgBr ₉₅ I ₅ /(12%)AgBr/(4%)AgI/(13%)AgBr
Em-B	99	"	(1%)AgBr/(20%)AgBr ₉₀ I ₁₀ /(50%)AgBr ₉₅ I ₅ /(6%)AgBr/(3%)AgI/(19%)AgBr
Em-C	99	フリンジ部と主表面に高密度転位線を有する	(15%)AgBr/(40%)AgBr ₉₇ I ₃ /(10%)AgBr/(2%)AgI/(33%)AgBr
Em-D	0	転位線が存在しない	(35%)AgBr/(25%)AgBr ₉₀ I ₁₀ /(1%)AgI/(39%)AgBr
Em-E	96	フリンジ部高密度転位線を有する	(8%)AgBr/(35%)AgBr ₉₇ I ₃ /(15%)AgBr/(4%)AgI/(38%)AgBr
Em-F	99	六角平板 6 頂点完全エピタキシャル接合を有する	(7%)AgBr/(66%)AgBr ₉₇ I ₃ /(25%)AgBr ₉₈ I ₂ /(2%)AgBr ₉₀ Cl ₁₀
Em-G	99	"	(15%)AgBr/(67%)AgBr ₉₇ I ₃ /(15%)AgBr ₉₃ I ₇ /(3%)AgBr ₇₀ Cl ₃₀
Em-H	99	"	(15%)AgBr/(65%)AgBr ₉₉ I ₁ /(15%)AgBr ₉₅ I ₅ /(5%)AgBr ₉₀ Cl ₁₀
Em-I	97	"	(82%)AgBr/(10%)AgBr ₉₅ I ₅ /(8%)AgBr ₇₅ Cl ₂₅
Em-J	96	六角平板 1 頂点完全エピタキシャル接合を有する	(78%)AgBr/(10%)AgBr ₉₅ I ₅ /(12%)AgBr ₇₅ Cl ₂₅
Em-K	99	六角平板 6 頂点完全エピタキシャル接合を有する	(7%)AgBr/(66%)AgBr ₉₇ I ₃ /(25%)AgBr ₉₈ I ₂ /(2%)AgBr ₉₀ Cl ₁₀
Em-L	99	"	(15%)AgBr/(67%)AgBr ₉₇ I ₃ /(15%)AgBr ₉₃ I ₇ /(3%)AgBr ₇₀ Cl ₃₀
Em-M	97	"	(15%)AgBr/(65%)AgBr ₉₉ I ₁ /(15%)AgBr ₉₅ I ₅ /(5%)AgBr ₉₀ Cl ₁₀
Em-N	96	六角平板 1 頂点完全エピタキシャル接合を有する	(78%)AgBr/(10%)AgBr ₉₅ I ₅ /(12%)AgBr ₇₅ Cl ₂₅
Em-O	96	"	(78%)AgBr/(10%)AgBr ₉₅ I ₅ /(12%)AgBr ₇₀ Cl ₃₀

【 0 2 3 0 】

【表 6】

表 4 の続き②

乳剂 No.	平均含量(モル%) 粒子間変動係数(%)	表面含量 (モル%)	平均Cl含量(モル%) 粒子間変動係数(%)	表面Cl含量 (モル%)	双晶面間隔(μm) 変動係数(%)	側面に対する (100)面比率(%)	増感色素
Em-A	14 17	8	0	0	0.013 25	21	ExS-1, 2
Em-B	12.5 22	7	0	0	0.011 18	32	"
Em-C	3.2 15	2	0	0	0.011 22	18	"
Em-D	3.5 8	0.9	0	0	—	—	"
Em-E	5.1 9	3.5	0	0	0.010 22	3	ExS-3, 4
Em-F	5.7 9	12	0.6 <10	2	0.008 18	8	ExS-3, 5, 6, 7, 8
Em-G	3.2 7	6	0.8 <10	2	0.008 18	10	"
Em-H	1.4 7	4	1 <10	3	0.008 18	12	"
Em-I	0.9 8	4	1.6 <10	5	0.008 18	25	"
Em-J	1.1 8	4	2.4 8	7	0.008 18	17	"
Em-K	5.7 9	12	0.6 <10	2	0.008 18	8	ExS-9, 10, 11
Em-L	3.2 7	6	0.8 <10	2	0.008 18	10	"
Em-M	1.4 7	4	1 <10	3	0.008 18	12	"
Em-N	1.1 8	4	2.4 8	7	0.008 18	17	"
Em-O	1.7 8	4	2.4 8	7	0.008 18	22	"

【0231】

【表 7】

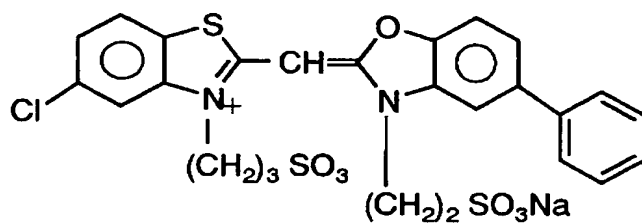
表 4 の 続 き ③

乳剤 No.	ドーパント	化学増感、かぶり防止剤等
Em-A	K_2IrCl_6	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-B	"	"
Em-C	K_2RhCl_6 , K_2IrCl_6	"
Em-D	K_2IrCl_6	"
Em-E	K_2IrCl_6 , $K_2IrCl_5(H_2O)$, $K_4Fe(CN)_6$	"
Em-F	K_2IrCl_6 , $K_2IrCl_5(H_2O)$, $K_4Ru(CN)_6$	"
Em-G	"	"
Em-H	"	"
Em-I	"	"
Em-J	"	"
Em-K	"	"
Em-L	"	"
Em-M	"	"
Em-N	"	"
Em-O	"	"

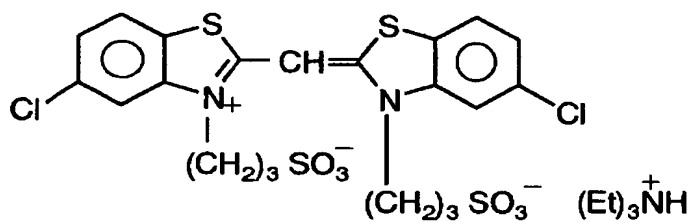
【 0 2 3 2 】

【化 2】

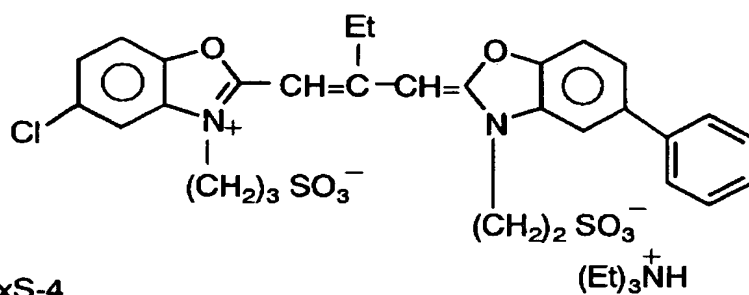
ExS-1



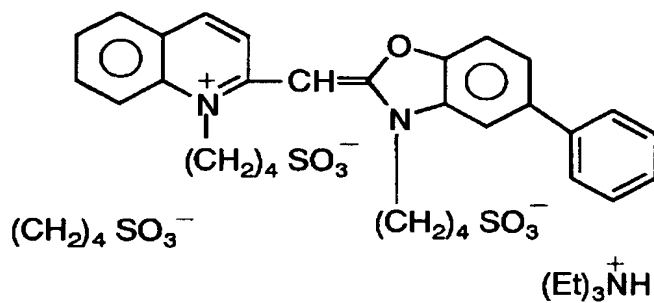
ExS-2



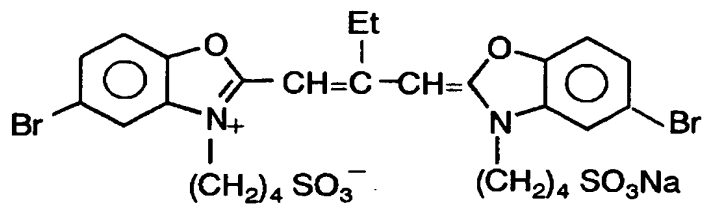
ExS-3



ExS-4



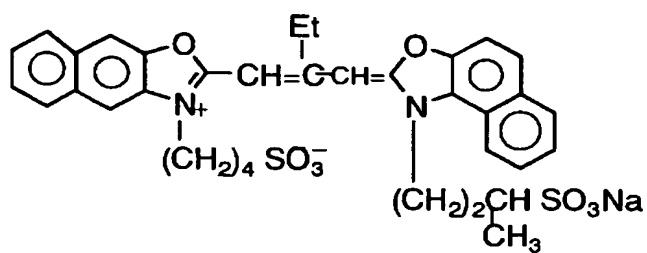
ExS-5



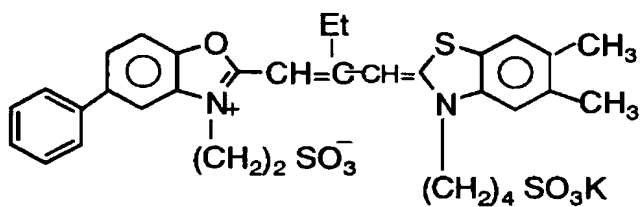
【 0 2 3 3 】

【化 3】

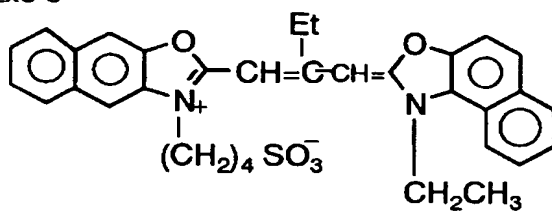
ExS-6



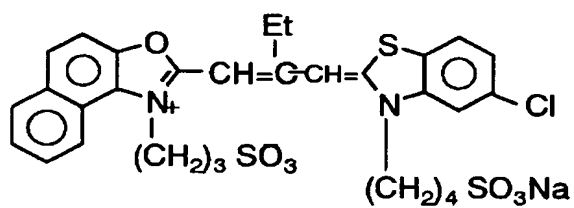
ExS-7



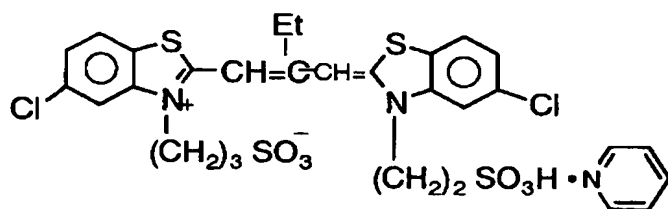
ExS-8



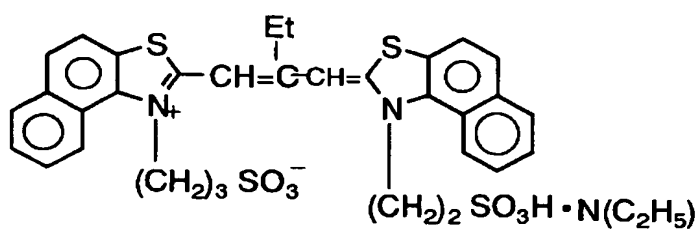
ExS-9



ExS-10



ExS-11



【 0 2 3 4 】

これらの乳剤は以下に記載の特許の本文および/また実施例記載の内容を基に適宜選択、組合せ、および/または変更して調製した。

乳剤の構造、化学増感、分光増感等については特にEP573649B1、特登第2912768、録特開平11-249249、特開平11-295832、特開平11-72860、米国特許 (US) 598 5534、米国特許 (US) 5965343、特登3002715、特登第3045624、特登第3045623、特開2000-275771、米国特許 (US) 6172110、特開2000-321702、特開2000-321700、特開2000-321698、米国特許 (US) 6153370、特開2001-92065、特開2001-92064、特開2000-92059、特開2001-147501、米国特許 (US) 2001/0006768A1、特開2001-228572、特開2001-255613、特開2001-264911、米国特許 (US) 6280920B1、特開2001-264912、特開2001-281778、US2001/003143A1等の記載内容を基にした。

乳剤の製造法については特に特登2878903、特開平11-143002、特開平11-143003、特開平11-174612、US5925508、US5955253、特開平11-327072、米国特許 (US) 5989800、特許第3005382、特許第3014235、EP04315858B1、米国特許 (US) 604 0127A、特許第3049647、特登3045622、特登3066692、EP0563708B1、特許第3091041、特開2000-338620、特開2001-83651、特開2001-75213、特開2001-100343、米国特許 (US) 6251577B1、EP0563701B1、特開2001-281780、US2001/0036606A1等の記載内容を基にした。

【 0 2 3 5 】

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

【 0 2 3 6 】

ポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー100質量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P. 326 (チバ・ガイギーCiba-Geigy社製) 2質量部とを乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90μmのPEN (ポリエチレンナフタレート) フィルムを得た。なおこのPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及

びイエロー染料（公開技法：公技番号 94-6023 号記載の I-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5）を適当量添加した。さらに、直径 20 cm のステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48 時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0237】

2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV 放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン 0.1 g/m²、ソウジウム α -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート 0.01 g/m²、サリチル酸 0.04 g/m²、p-クロロフェノール 0.2 g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂ 0.012 g/m²、ポリアミド-エピクロルヒドリン重縮合物 0.02 g/m² の下塗液を塗布して（10 cc/m²、バーコーター使用）、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は 115℃、6 分実施した（乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115℃となっている）。

【0238】

3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

【0239】

3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径 0.005 μ m の酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は 5 $\Omega \cdot$ cm の微粒子粉末の分散物（2 次凝集粒子径約 0.08 μ m）を 0.2 g/m²、ゼラチン 0.05 g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂ 0.02 g/m²、ポリ（重合度 10）オキシエチレン-p-ノニルフェノール 0.005 g/m² 及びレゾルシンと塗布した。

【0240】

3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ（重合度 15）オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン（15 質量%）で被覆処理されたコバルト- γ -酸化鉄（比表面積 43 m²/g

、長軸 $0.14\ \mu\text{m}$ 、単軸 $0.03\ \mu\text{m}$ 、飽和磁化 $89\ \text{emu/g}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=6/94$ 、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2質量%で処理されている) $0.06\ \text{g/m}^2$ をジアセチルセルロース $1.2\ \text{g/m}^2$ (酸化鉄の分散はオープンニードーとサンドミルで実施した)、硬化剤として $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OCNH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NCO})_3$ $0.3\ \text{g/m}^2$ を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚 $1.2\ \mu\text{m}$ の磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子 ($0.3\ \mu\text{m}$) と3-ポリ (重合度15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15質量%) で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ ($0.15\ \mu\text{m}$) をそれぞれ $10\ \text{mg/m}^2$ となるように添加した。乾燥は 115°C 、6分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。X-ライト (ブルーフィルター) での磁気記録層の D^B の色濃度増加分は約0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは $4.2\ \text{emu/g}$ 、保磁力 $7.3 \times 10^4\ \text{A/m}$ 、角形比は65%であった。

【0241】

3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース ($25\ \text{mg/m}^2$)、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{COOC}_{40}\text{H}_{81}$ (化合物a, $6\ \text{mg/m}^2$) / $\text{C}_{50}\text{H}_{101}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$ (化合物b, $9\ \text{mg/m}^2$) 混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレンモノメチルエーテル (1/1) 中で 105°C で溶融し、常温のプロピレンモノメチルエーテル (10倍量) に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物 (平均粒径 $0.01\ \mu\text{m}$) にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子 ($0.3\ \mu\text{m}$) と研磨剤の3-ポリ (重合度15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15質量%) で被覆された酸化アルミ ($0.15\ \mu\text{m}$) をそれぞれ $15\ \text{mg/m}^2$ となるように添加した。乾燥は 115°C 、6分行った (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。滑り層は、動摩擦係数0.06 ($5\ \text{mm}\ \phi$ のステンレス硬球、荷重 $100\ \text{g}$ 、スピード $6\ \text{cm/分}$)、静摩擦係数0.07 (クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も0.12と優れた特性であった。

【0242】

4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガ感光材料である試料901を作成した。

【0243】

(感光層の組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C：シアンカプラー	UV：紫外線吸収剤
E x M：マゼンタカプラー	HBS：高沸点有機溶剤
E x Y：イエローカプラー	H：ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0244】

第1層 (第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.10
ゼラチン		0.66
E x M-1		0.048
C p d-2		0.001
F-8		0.001
HBS-1		0.090
HBS-2		0.010。

【0245】

第2層 (第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.10
ゼラチン		0.80
E x M-1		0.057
E x F-1		0.002

F - 8	0 . 0 0 1
H B S - 1	0 . 0 9 0
H B S - 2	0 . 0 1 0。

【 0 2 4 6 】

第 3 層 (中間層)

E x C - 2	0 . 0 1 0
C p d - 1	0 . 0 8 6
U V - 2	0 . 0 2 9
U V - 3	0 . 0 5 2
U V - 4	0 . 0 1 1
H B S - 1	0 . 1 0 0
ゼラチン	0 . 6 0。

【 0 2 4 7 】

第 4 層 (低感度赤感乳剤層)

E m - M	銀	0 . 4 2
E m - N	銀	0 . 5 2
E m - O	銀	0 . 1 0
E x C - 1		0 . 2 2 2
E x C - 2		0 . 0 1 0
E x C - 3		0 . 0 7 2
E x C - 4		0 . 1 4 8
E x C - 5		0 . 0 0 5
E x C - 6		0 . 0 0 8
E x C - 8		0 . 0 7 1
E x C - 9		0 . 0 1 0
U V - 2		0 . 0 3 6
U V - 3		0 . 0 6 7
U V - 4		0 . 0 1 4
C p d - 2		0 . 0 1 0

C p d - 4	0. 0 1 2
H B S - 1	0. 2 4 0
H B S - 5	0. 0 1 0
ゼラチン	1. 5 0。

【0248】

第5層（中感度赤感乳剤層）

E m - L	銀	0. 3 8
E m - M	銀	0. 2 8
E x C - 1		0. 1 1 1
E x C - 2		0. 0 3 9
E x C - 3		0. 0 1 8
E x C - 4		0. 0 7 4
E x C - 5		0. 0 1 9
E x C - 6		0. 0 2 4
E x C - 8		0. 0 1 0
E x C - 9		0. 0 2 1
C p d - 2		0. 0 2 0
C p d - 4		0. 0 2 1
H B S - 1		0. 1 2 9
ゼラチン		0. 8 5。

【0249】

第6層（高感度赤感乳剤層）

実施例1の乳剤a	銀	1. 4 0
E x C - 1		0. 1 2 2
E x C - 6		0. 0 3 2
E x C - 8		0. 1 1 0
E x C - 9		0. 0 0 5
E x C - 1 0		0. 1 5 9
C p d - 2		0. 0 6 8

C p d - 4	0 . 0 1 5
H B S - 1	0 . 4 4 0
ゼラチン	1 . 5 1 。

【 0 2 5 0 】

第 7 層 (中間層)

C p d - 1	0 . 0 8 1
C p d - 6	0 . 0 0 2
固体分散染料 E x F - 4	0 . 0 1 5
H B S - 1	0 . 0 4 9
ポリエチルアクリレートラテックス	0 . 0 8 8
ゼラチン	0 . 8 0 。

【 0 2 5 1 】

第 8 層 (重層効果ドナー層 (赤感層へ重層効果を与える層))

E m - E	銀	0 . 4 0
C p d - 4		0 . 0 1 0
E x M - 2		0 . 0 8 2
E x M - 3		0 . 0 0 6
E x M - 4		0 . 0 2 6
E x Y - 1		0 . 0 1 0
E x Y - 4		0 . 0 4 0
E x C - 7		0 . 0 0 7
H B S - 1		0 . 2 0 3
H B S - 3		0 . 0 0 3
H B S - 5		0 . 0 1 0
ゼラチン		0 . 5 2 。

【 0 2 5 2 】

第 9 層 (低感度緑感乳剤層)

E m - H	銀	0 . 1 5
E m - I	銀	0 . 2 3

Em-J	銀	0. 2 6
ExM-2		0. 3 8 8
ExM-3		0. 0 4 0
ExY-1		0. 0 0 3
ExY-3		0. 0 0 2
ExC-7		0. 0 0 9
HSB-1		0. 3 3 7
HSB-3		0. 0 1 8
HSB-4		0. 2 6 0
HSB-5		0. 1 1 0
Cpd-5		0. 0 1 0
ゼラチン		1. 4 5。

【0 2 5 3】

第 1 0 層（中感度緑感乳剤層）

Em-G	銀	0. 3 0
Em-H	銀	0. 1 2
ExM-2		0. 0 8 4
ExM-3		0. 0 1 2
ExM-4		0. 0 0 5
ExY-3		0. 0 0 2
ExC-6		0. 0 0 3
ExC-7		0. 0 0 7
ExC-8		0. 0 0 8
HSB-1		0. 0 9 6
HSB-3		0. 0 0 2
HSB-5		0. 0 0 2
Cpd-5		0. 0 0 4
ゼラチン		0. 4 2。

【0 2 5 4】

第 1 1 層 (高感度緑感乳剤層)

Em-F	銀	1. 2 0
Ex C-6		0. 0 0 2
Ex C-8		0. 0 1 0
Ex M-1		0. 0 1 4
Ex M-2		0. 0 2 3
Ex M-3		0. 0 2 3
Ex M-4		0. 0 0 5
Ex M-5		0. 0 4 0
Ex Y-3		0. 0 0 3
Cp d-3		0. 0 0 4
Cp d-4		0. 0 0 7
Cp d-5		0. 0 1 0
HBS-1		0. 2 5 9
HBS-5		0. 0 2 0
ポリエチルアクリレートラテックス		0. 0 9 9
ゼラチン		1. 1 1 0。

【0 2 5 5】

第 1 2 層 (イエローフィルター層)

Cp d-1		0. 0 8 8
油溶性染料 Ex F-2		0. 0 5 1
固体分散染料 Ex F-8		0. 0 1 0
HBS-1		0. 0 4 9
ゼラチン		0. 5 4。

【0 2 5 6】

第 1 3 層 (低感度青感乳剤層)

Em-B	銀	0. 5 0
Em-C	銀	0. 1 5
Em-D	銀	0. 1 0

E x C - 1	0. 0 2 4
E x C - 7	0. 0 1 1
E x Y - 1	0. 0 0 2
E x Y - 2	0. 9 5 6
E x Y - 4	0. 0 9 1
C p d - 2	0. 0 3 7
C p d - 3	0. 0 0 4
H B S - 1	0. 3 7 2
H B S - 5	0. 0 4 7
ゼラチン	2. 0 0。

【0257】

第14層（高感度青感乳剤層）

E m - A	銀	1. 2 2
E x Y - 2		0. 2 3 5
E x Y - 4		0. 0 1 8
C p d - 2		0. 0 7 5
C p d - 3		0. 0 0 1
H B S - 1		0. 0 8 7
ゼラチン		1. 3 0。

【0258】

第15層（第1保護層）

0. 07 μ m のヨウ臭化銀乳剤	銀	0. 2 5
U V - 1		0. 3 5 8
U V - 2		0. 1 7 9
U V - 3		0. 2 5 4
U V - 4		0. 0 2 5
F - 1 1		0. 0 0 8
S - 1		0. 0 7 8
E x F - 5		0. 0 0 2 4

E x F - 6	0. 0 0 1 2
E x F - 7	0. 0 0 1 0
H B S - 1	0. 1 7 5
H B S - 4	0. 0 5 0
ゼラチン	1. 8 0。

【0259】

第16層（第2保護層）

H - 1	0. 4 0 0
B - 1（直径1. 7 μ m）	0. 0 5 0
B - 2（直径1. 7 μ m）	0. 1 5 0
B - 3	0. 0 5 0
S - 1	0. 2 0 0
ゼラチン	0. 7 5。

【0260】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-6、B-4ないしB-6、F-1ないしF-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。。

【0261】

第6層の実施例1で調製した乳剤aを乳剤bに変更することにより、試料NO. 902 を作成した。

【0262】

第6層の実施例1で調製した乳剤aを乳剤cに変更することにより、試料NO. 903 を作成した。

【0263】

第6層の実施例1で調製した乳剤aを乳剤dに変更することにより、試料NO. 904 を作成した。

【0264】

第6層の実施例1で調製した乳剤aを乳剤eに変更することにより、試料NO.

9 0 5 を作成した。

【0 2 6 5】

有機固体分散染料の分散物の調製

下記、E x F - 4 を次の方法で分散した。即ち、水 2 1 . 7 m L 及び 5 % 水溶液の p - オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ 3 m L 並びに 5 % 水溶液の p - オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル（重合度 1 0 ） 0 . 5 g とを 7 0 0 m L のポットミルに入れ、染料 E x F - 4 を 5 . 0 g と酸化ジルコニウムビーズ（直径 1 m m ） 5 0 0 m L を添加して内容物を 2 時間分散した。この分散には中央工機製の B O 型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、1 2 . 5 % ゼラチン水溶液 8 g に添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は 0 . 4 4 μ m であった。

【0 2 6 6】

E x F - 2 は欧州特許出願公開（E P）第 5 4 9 , 4 8 9 A 号明細書の実施例 1 に記載の微小析出（M i c r o p r e c i p i t a t i o n）分散方法により分散した。平均粒径は 0 . 0 6 μ m であった。

【0 2 6 7】

E x F - 8 の固体分散物を以下の方法で分散した。

水を 1 8 % 含む E x F - 8 のウェットケーキ 2 8 0 0 g に 4 0 0 0 g の水及び W - 2 の 3 % 溶液を 3 7 6 g 加えて攪拌し、E x F - 6 の濃度 3 2 % のスラリーとした。次にアイメックス（株）製ウルトラビスコミル（U V M - 2）に平均粒径 0 . 5 m m のジルコニアビーズを 1 7 0 0 m L 充填し、スラリーを通して周速約 1 0 m / s e c 、吐出量 0 . 5 L / m i n で 8 時間粉碎した。平均粒径は 0 . 4 5 μ m であった。

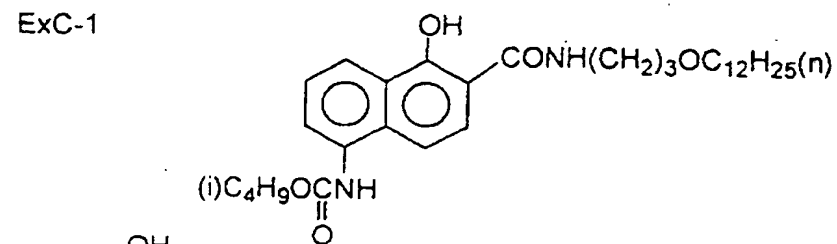
【0 2 6 8】

上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

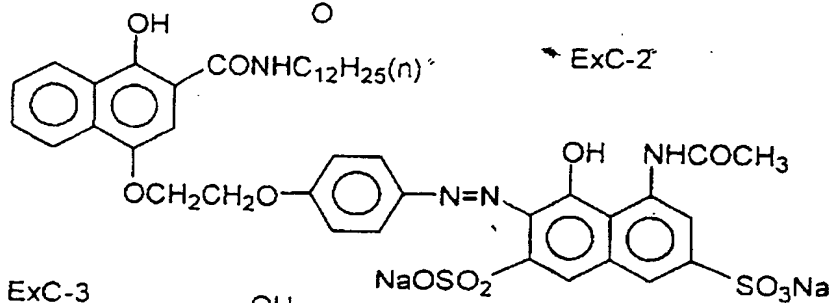
【0 2 6 9】

【化 4】

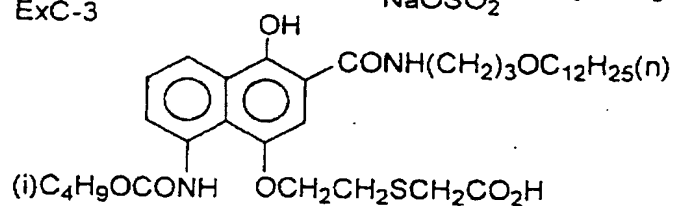
ExC-1



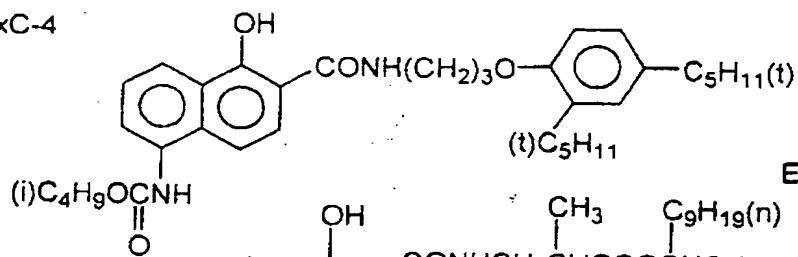
ExC-2



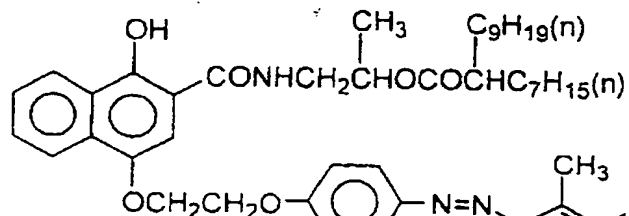
ExC-3



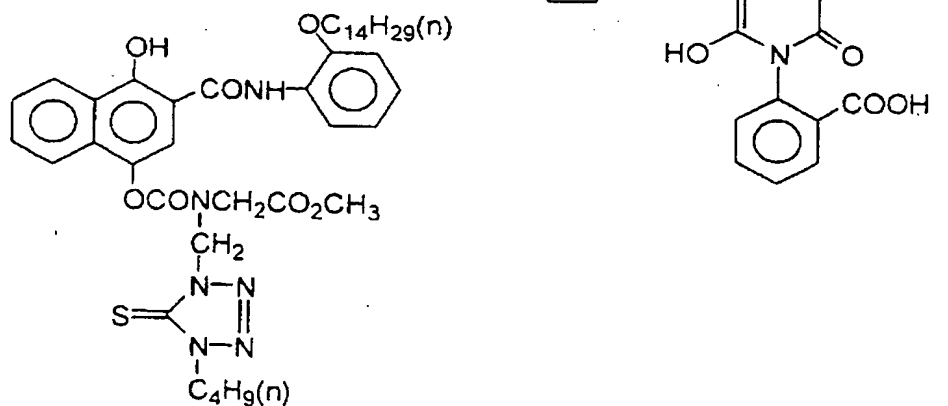
ExC-4



ExC-5



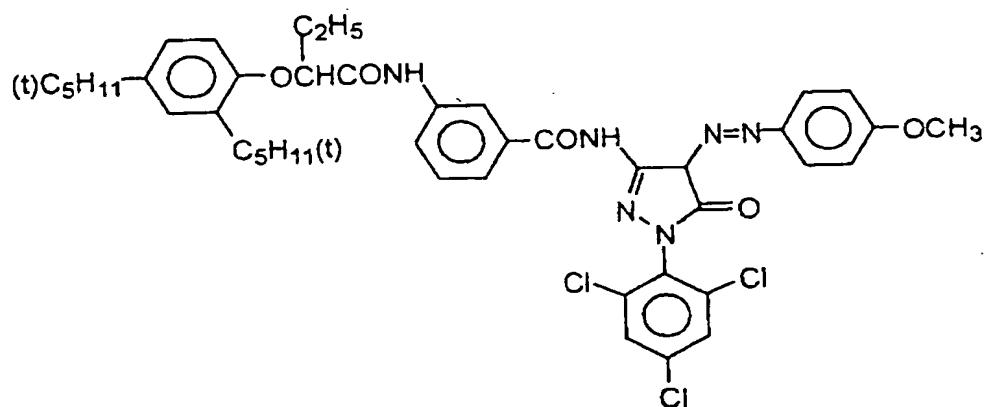
ExC-6



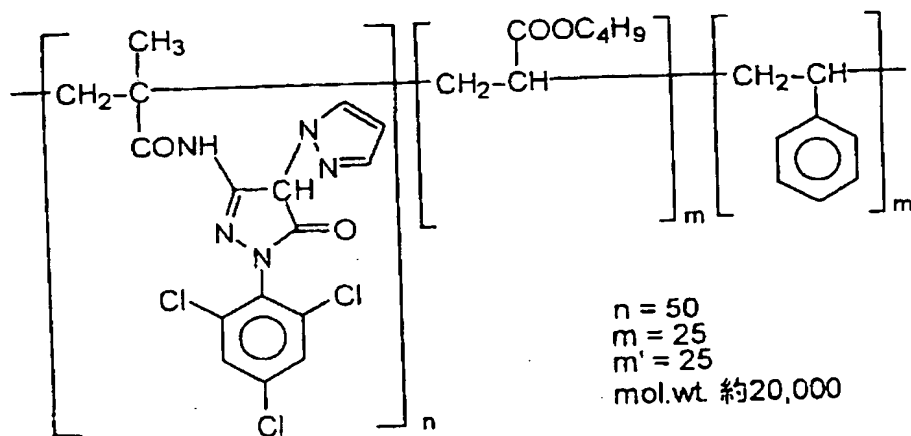
【 0 2 7 0 】

【化5】

ExM-1



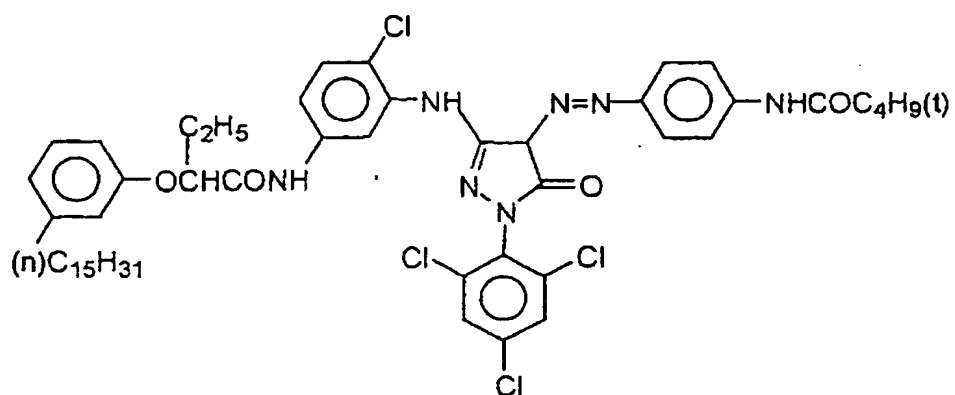
ExM-2



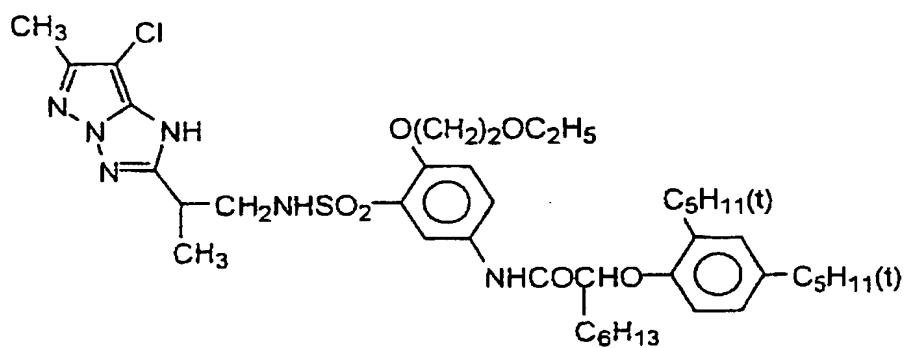
【0271】

【化 6】

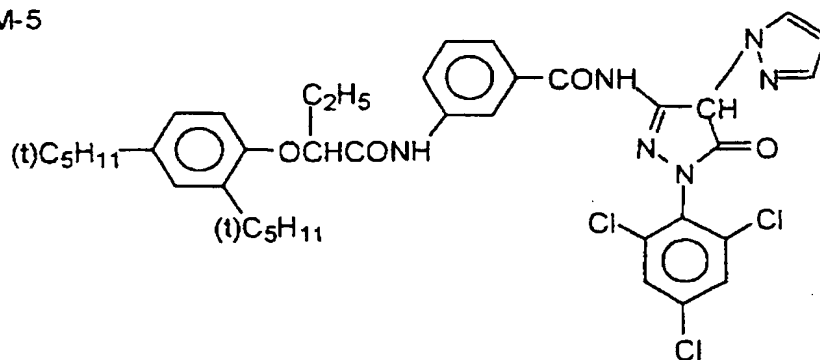
ExM-3



ExM-4



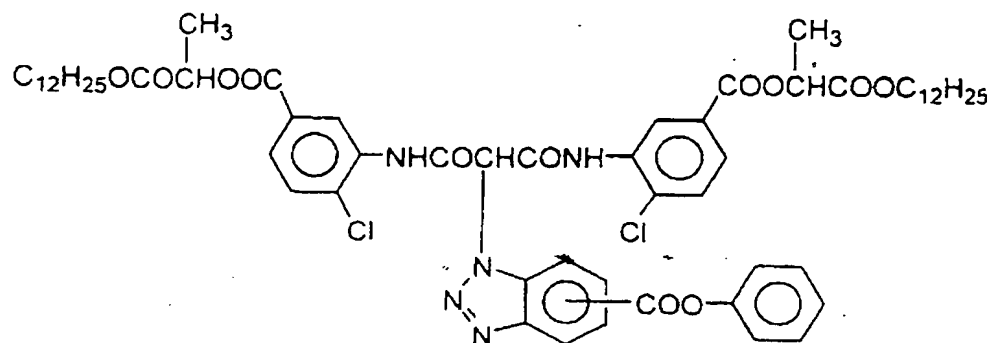
ExM-5



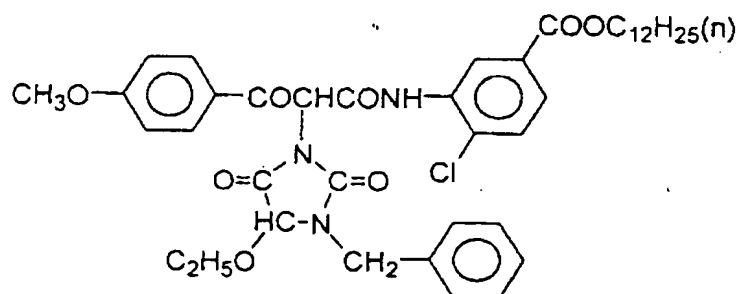
【0272】

【化 7】

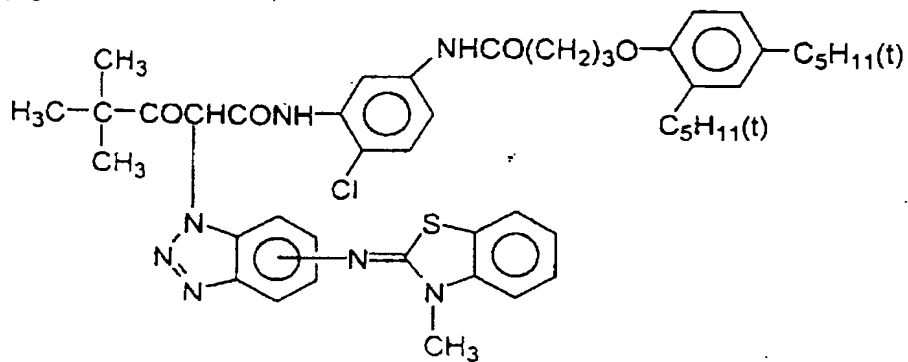
ExY-1



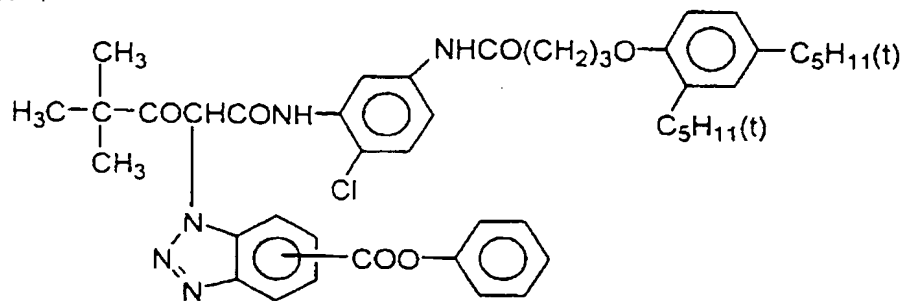
ExY-2



ExY-3

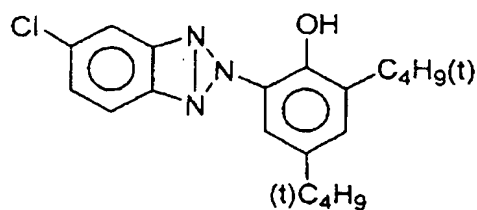
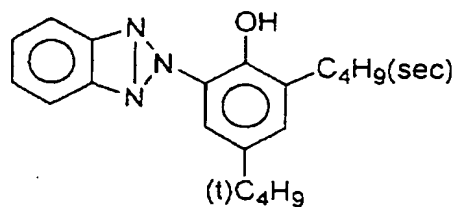
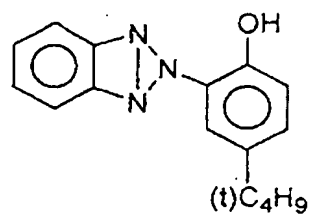
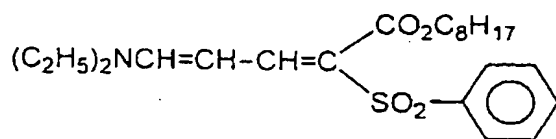
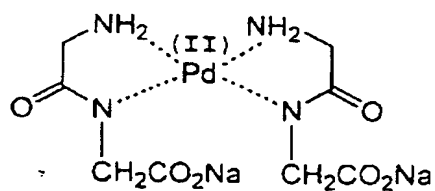
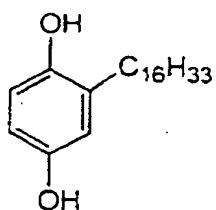
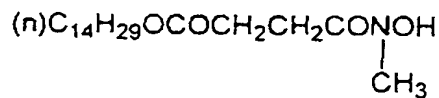
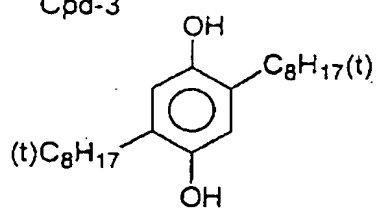
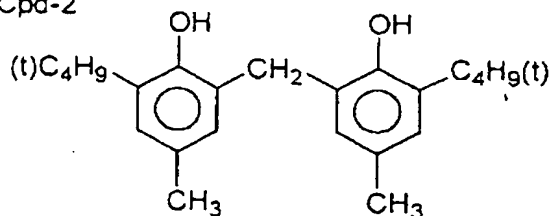
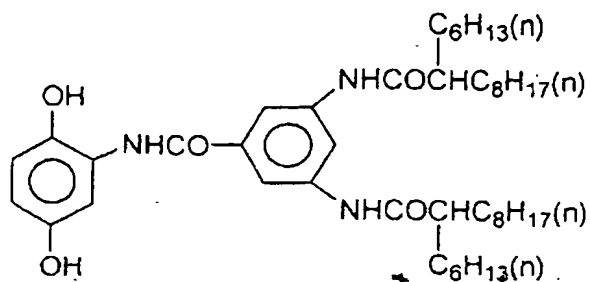


ExY-4



【0 2 7 3】

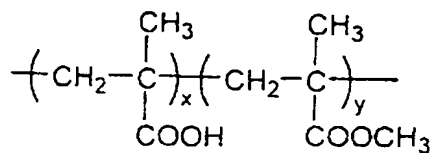
Cpd-1



【 0 2 7 4 】

【化9】

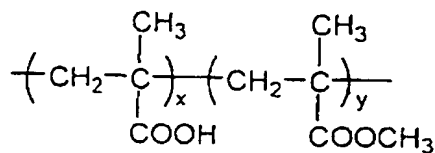
B-1



x/y=10/90 (質量比)

平均分子量: 約35,000

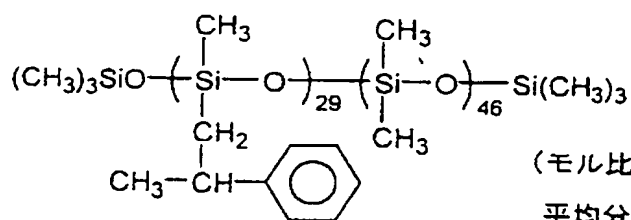
B-2



x/y=40/60 (質量比)

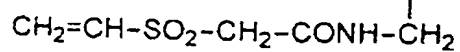
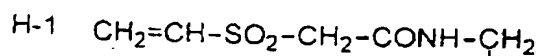
平均分子量: 約20,000

B-3



(モル比)

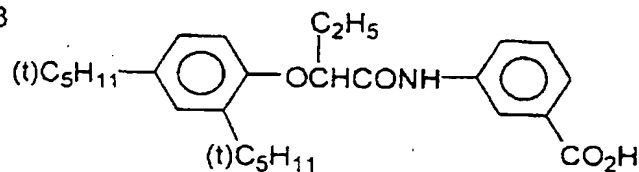
平均分子量: 約8,000



HBS-1 トリクレジルホスフェート

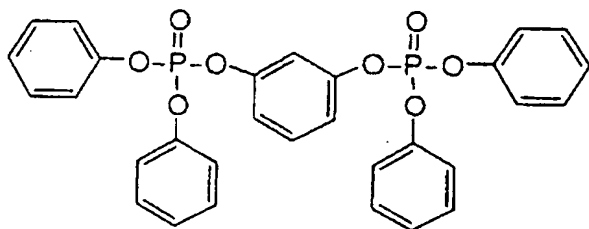
HBS-2 ジー n -ブチルフタレート

HBS-3

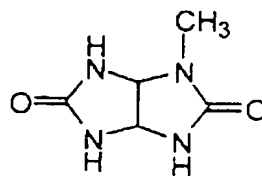


HBS-4 トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート

HBS-5



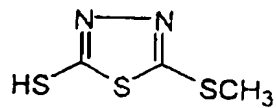
S-1



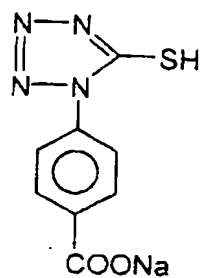
【0275】

【化10】

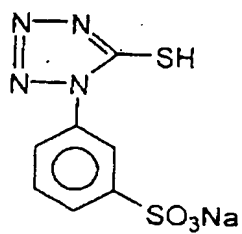
F-1



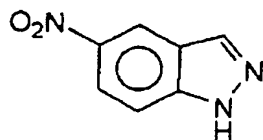
F-2



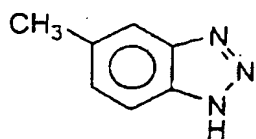
F-3



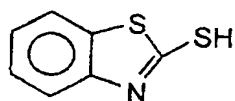
F-4



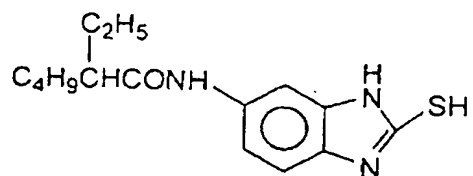
F-5



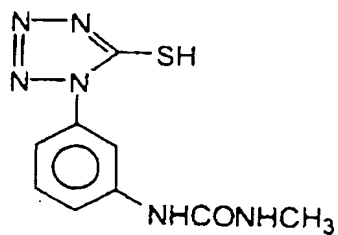
F-6



F-7



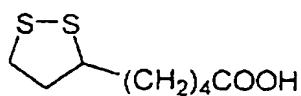
F-8



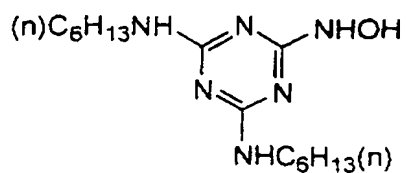
【0276】

【化 11】

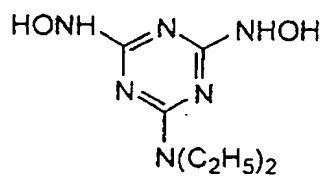
F-9



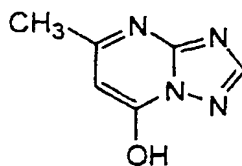
F-10



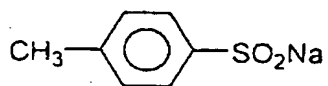
F-11



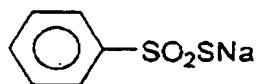
F-12



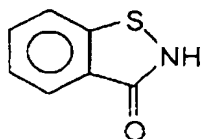
F-13



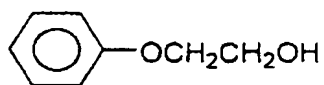
F-14



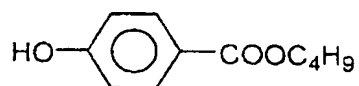
F-15



F-16

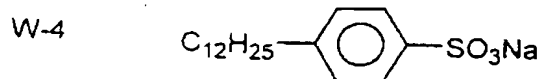
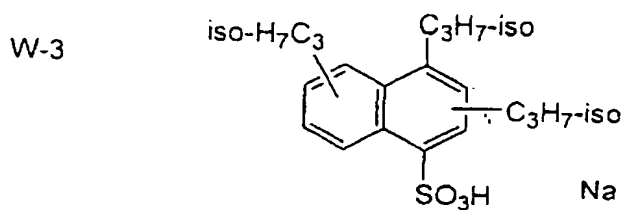
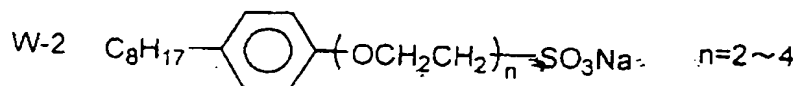
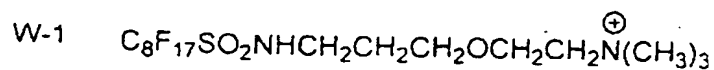


F-17

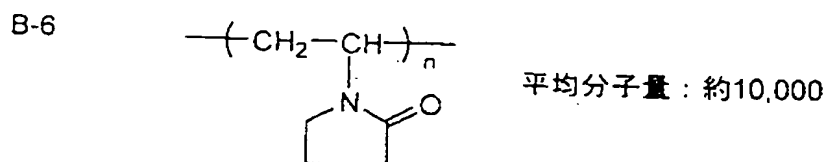
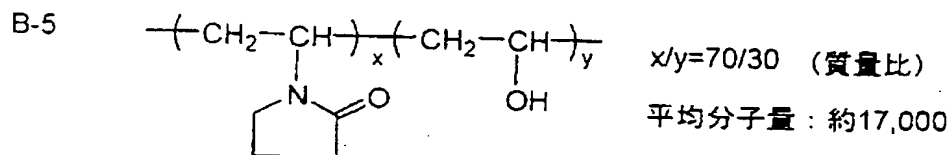
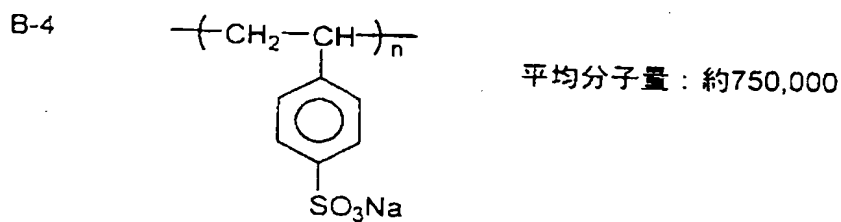
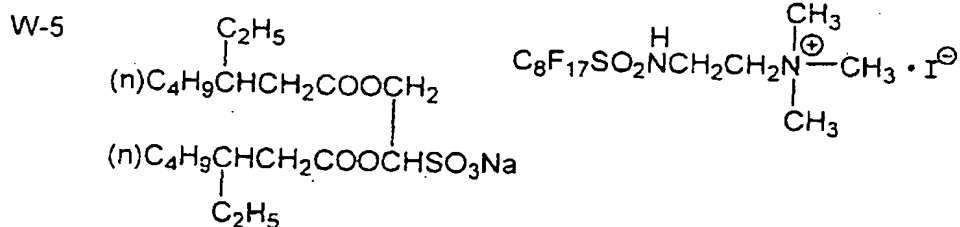


【0277】

【化12】



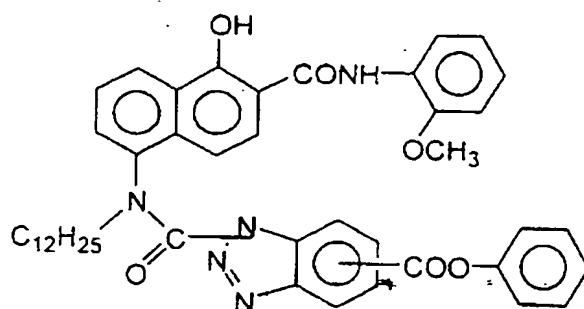
W-6



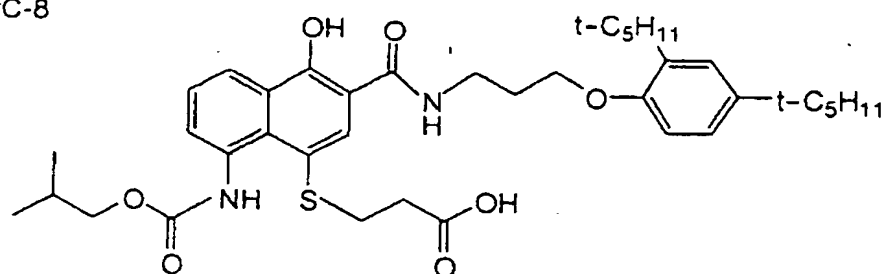
【0278】

【化 13】

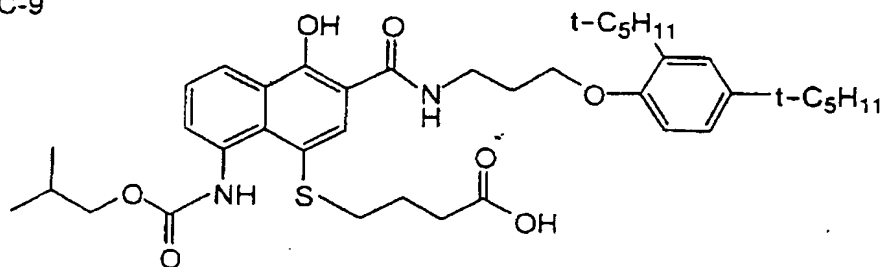
EXC-7



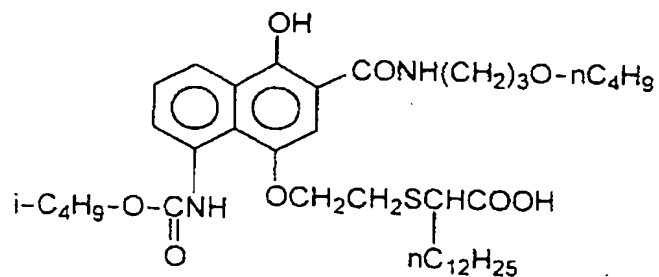
ExC-8



ExC-9



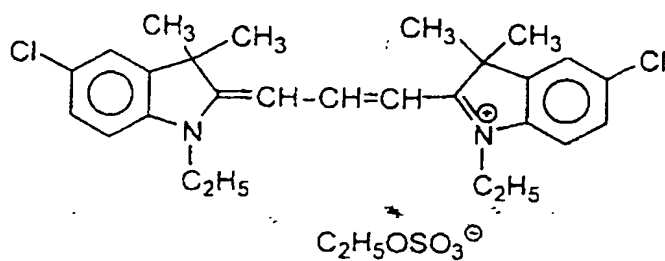
ExC-10



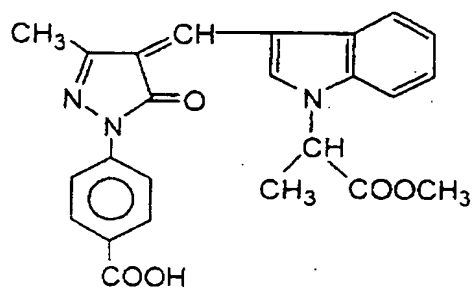
【0279】

【化 14】

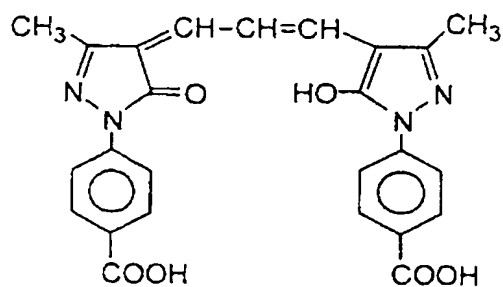
ExF-1



ExF-2



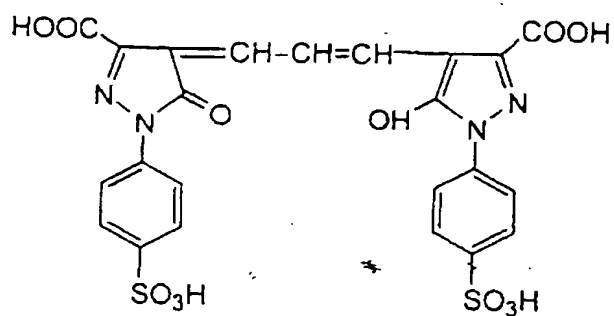
ExF-4



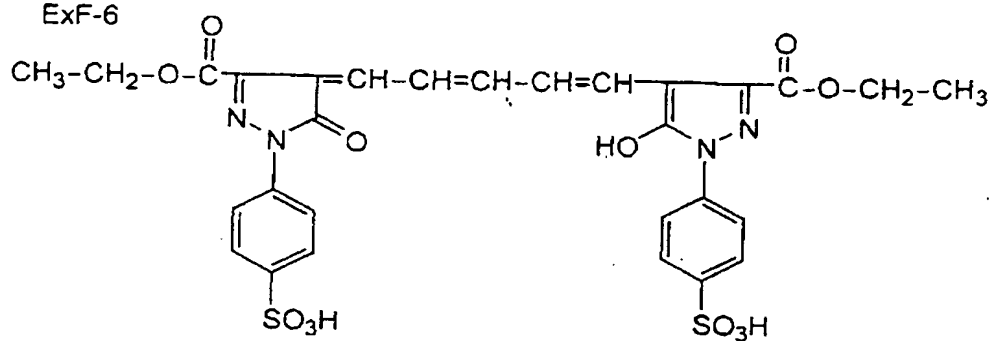
【0280】

【化15】

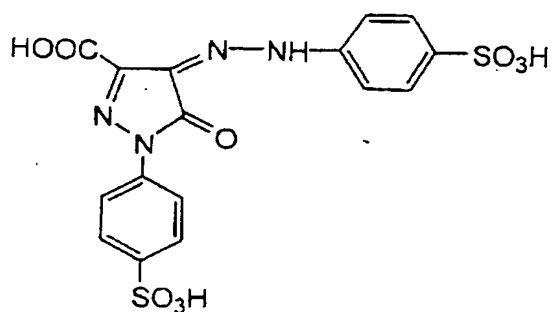
ExF-5



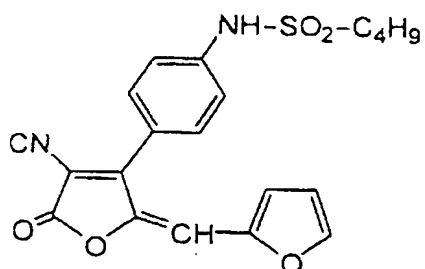
ExF-6



ExF-7



ExF-8



【0281】

本発明における特定写真感度の決定方法は、JIS K 7614-1681に準じたもの

であり、異なる点は、現像処理をセンチメートル用露光後30分以上6時間以内に完了させる点、及び現像処理を下記に示すフジカラー処理方法CN-16による点である。その他は、実質的にJIS記載の測定方法と同一である。

下記に示した処理方法以外は、特開昭63-22650号に記載されている試験条件、露光、濃度測定、特定写真感度の決定と同様の方法とした。

現像はフジ写真フィルム株式会社自動現像器FP-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出するように改造を行った。このFP-360Bは発明協会公開技法94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【0 2 8 2】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8 ℃	20 m L	11.5 L
漂 白	50秒	38.0 ℃	5 m L	5 L
定着 (1)	50秒	38.0 ℃	—	5 L
定着 (2)	50秒	38.0 ℃	8 m L	5 L
水 洗	30秒	38.0 ℃	17 m L	3 L
安定 (1)	20秒	38.0 ℃	—	3 L
安定 (2)	20秒	38.0 ℃	15 m L	3 L
乾 燥	1分30秒	60.0 ℃		

* 補充量は感光材料 3 5 mm幅 1. 1 m 当たり (2 4 E x. 1 本相当)。

【0 2 8 3】

安定液及び定着液は (2) から (1) への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴 (2) へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 3 5 mm幅 1. 1 m 当たりそれぞれ 2. 5 m L、2. 0 m L、2. 0 m L であった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【0284】

上記処理機の開口面積は発色現像液で 100 cm^2 、漂白液で 120 cm^2 、その他の処理液は約 100 cm^2 であった。

【0285】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0	3.0
カテコール-3, 5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0.3	0.3
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	39.0	39.0
ジナトリウム-N, N-ビス (2-スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	1.5	2.0
臭化カリウム	1.3	0.3
沃化カリウム	1.3 mg	—
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン	0.05	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル) アミノ]アニリン硫酸塩	4.5	6.5
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18。

【0286】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム-水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21

コハク酸	3 4	5 1
マレイン酸	2 8	4 2
水を加えて	1 . 0 L	1 . 0 L
p H [アンモニア水で調整]	4 . 6	4 . 0。

【 0 2 8 7 】

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の 5 対 9 5 (容量比) 混合液

(p H 6 . 8)。

【 0 2 8 8 】

(定着 (2))	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (7 5 0 g / L)	240m L	720 m L
イミダゾール	7	2 1
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	1 5
メタンスルフィン酸アンモニウム	1 0	3 0
エチレンジアミン四酢酸	1 3	3 9
水を加えて	1 . 0 L	1 . 0 L
p H [アンモニア水、酢酸で調整]	7 . 4	7 . 4 5。

【 0 2 8 9 】

(水洗水)

水道水を H 型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライト I R - 1 2 0 B) と、O H 型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライト I R - 4 0 0) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を 3 m g / L 以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム 2 0 m g / L と硫酸ナトリウム 1 5 0 m g / L を添加した。この液の p H は 6 . 5 ~ 7 . 5 の範囲にあった。

【 0 2 9 0 】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
p - トルエンスルフィン酸ナトリウム		0 . 0 3

ポリオキシエチレンー p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度 10)	0.2
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.10 0.05
1,2,4-トリアゾール	1.3
1,4-ビス(1,2,4-トリアゾール-1- イルメチル)ピペラジン	0.75
水を加えて	1.0L
pH	8.5。

【0291】

結果を表-5に示す。

【0292】

【表8】

表-5

試料 No	6層目の乳剤名	かぶり	感度	
901	a	0.18	124	本発明
902	b	0.18	123	本発明
903	c	0.19	100	比較例
904	d	0.18	124	本発明
905	e	0.19	119	比較例

・感度は試料 No903 を 100 として相対的に表している。

【0293】

表-5 から明らかなように、本発明の製造方法で製造された乳剤を用いることにより、かぶりが同等で、高感度のハロゲン化銀乳剤を調製できることが判る。

【0294】

【発明の効果】

本発明の製造方法により、大サイズ薄平板粒子において厚みの増加をとまわずに、かぶりが同等で、高感度のハロゲン化銀乳剤を調製できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態である装置の概略構成を示す断面図である。

【図2】本発明の実施形態である混合器の製造工程を示す概略断面図である。

【図3】本発明の実施形態である混合器の攪拌装置に使用される磁気カップリングの概略構成を示す斜視図である。

【図4】図3に示した磁気カップリングの作用を示す斜視図である。

【図5】本発明のハロゲン化銀調製装置（混合器及び熟成装置）の概念図である。

【0299】

【符号の説明】

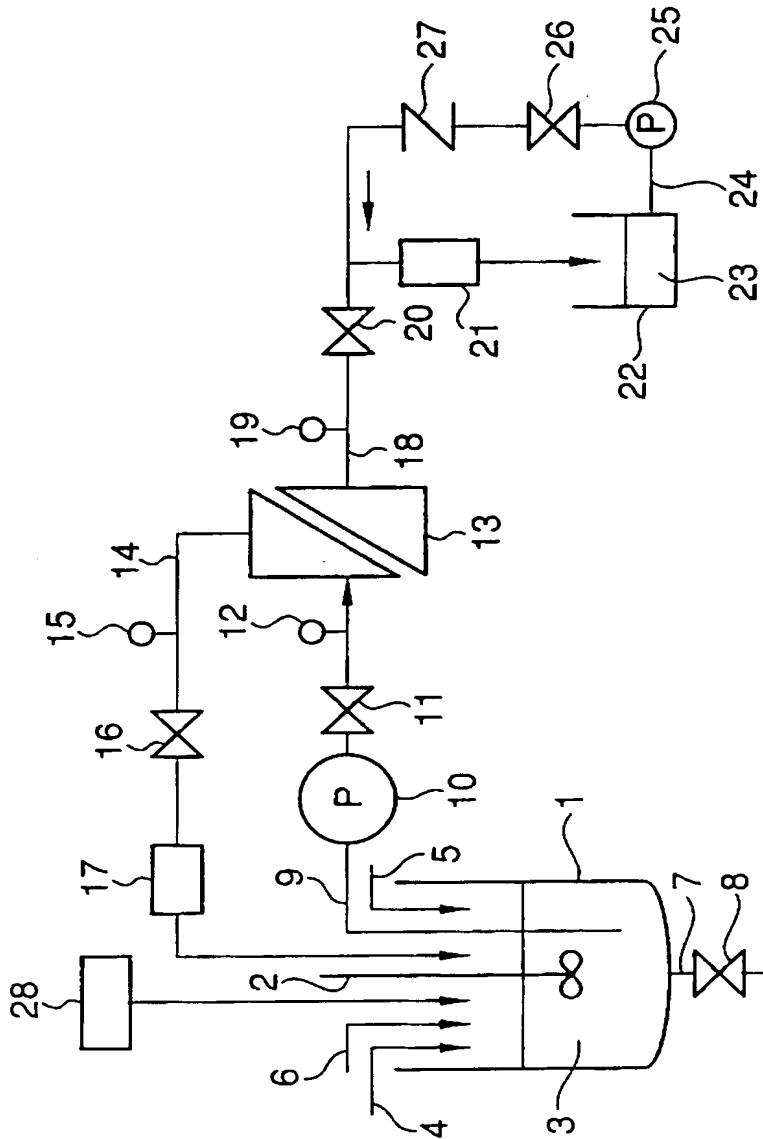
- 1 反応容器
- 2 攪拌羽根
- 3 分散媒
- 4 銀添加配管
- 5 ハライド添加配管
- 6 添加薬品配管
- 7 反応液抜き取り配管
- 8 反応液抜き取りバルブ
- 9 液供給配管
- 10 ポンプ
- 11 供給バルブ
- 12 供給圧力計
- 13 限外濾過膜モジュール
- 14 液還流配管
- 15 還流圧力計
- 16 還流バルブ
- 17 還流流量計
- 18 液透過配管
- 19 透過圧力計
- 20 透過バルブ
- 21 透過流量計

- 2 2 透過液収納容器
- 2 3 透過液
- 2 4 逆洗浄配管
- 2 5 逆洗浄用ポンプ
- 2 6 逆洗浄バルブ
- 2 7 逆止弁
- 2 8 混合器
- 3 0 攪拌装置
- 3 1、3 2、3 3 液供給口
- 3 4 液排出口
- 3 5 攪拌槽
- 3 6 槽本体
- 3 7 シールプレート
- 3 8、3 9 攪拌羽根
- 4 0、4 1 外部磁石
- 4 2、4 3 モーター
- 4 4 回転中心軸線
- 4 5 両面 2 極型磁石
- 4 6 左右 2 極型磁石
- L 磁力線
- 4 7 液供給配管
- 4 8 銀添加配管
- 4 9 ハライド添加配管
- 5 0 熟成前ハロゲン化銀微粒子調製用混合器
- 5 1 送液配管
- 5 2 熟成装置
- 5 3 熟成後微粒子ハロゲン化銀微粒子送液配管

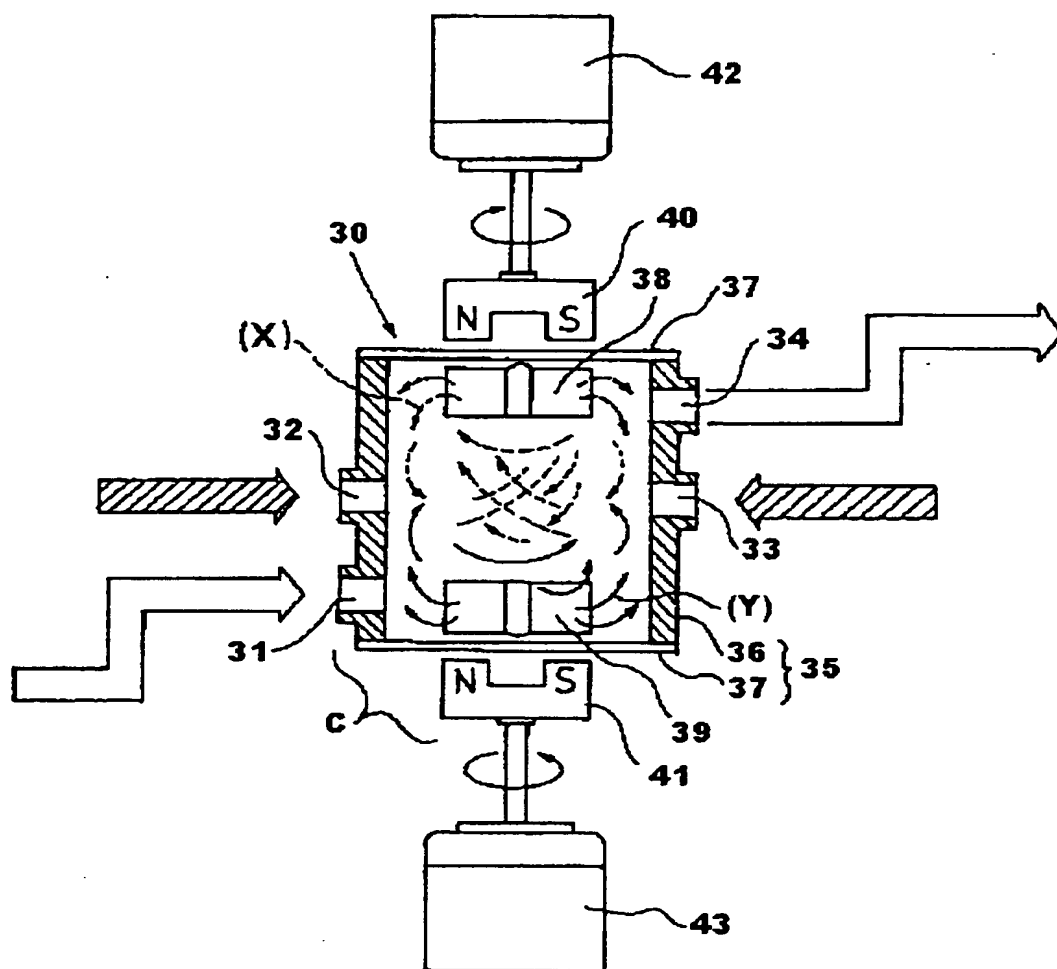
【書類名】

図面

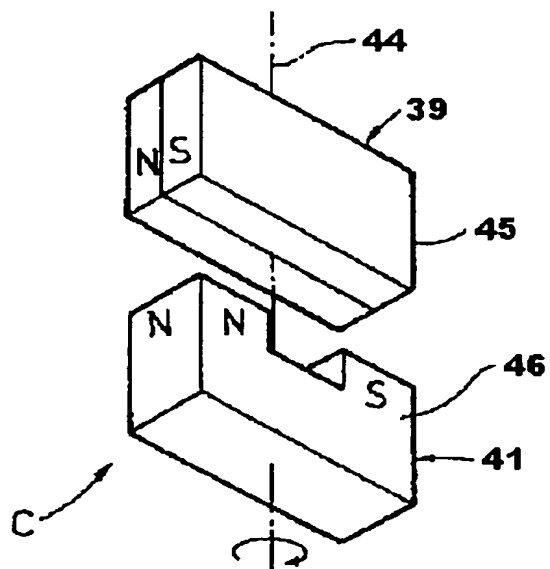
【図 1】



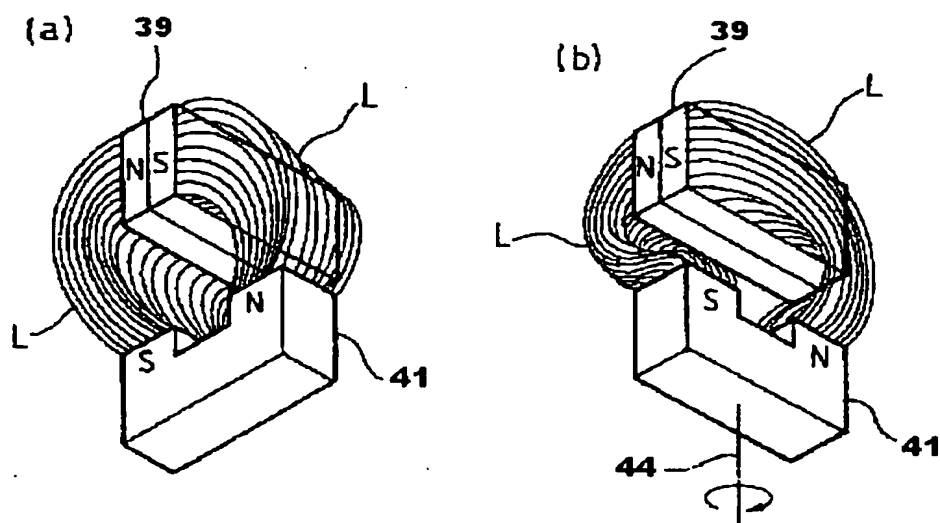
【図 2】



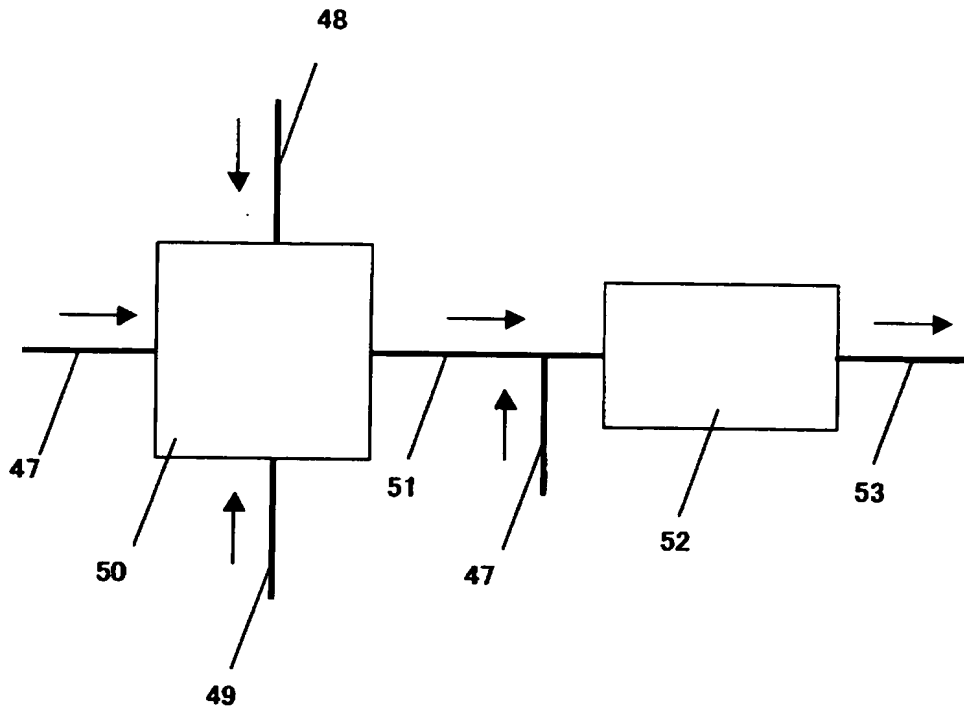
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 厚みのより薄い平板ハロゲン化銀粒子乳剤が高効率で、かつ高感度で被りが低い乳剤を製造する方法を提供する。

【解決手段】 ハロゲン化銀平板粒子乳剤の製造方法において、該ハロゲン化銀平板粒子の成長の一部または全てが、下記 (i)(ii) および (iii) を満足する条件下で行われる事の特徴とするハロゲン銀平板粒子乳剤の製造方法。

(i) 該ハロゲン化銀平板粒子の成長を、該成長が行われる反応容器の外部に設けた装置を用いて調製したハロゲン化銀微粒子を該反応容器に添加して行う；

(ii) 該ハロゲン化銀微粒子は、少なくとも微粒子形成工程とオストワルド熟成工程を経て調製される。

(iii) 該反応容器に添加する際の該ハロゲン化銀微粒子の円相当径の変動係数が20%以下である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 5 2 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社